Zoologisches Institutes
Universität Mainz

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

118. BAND

NEUNTES UND ZEHNTES HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1940

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“
bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 118 — Heft 9 u. 10

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Ripan-Tilici, Raluca, Argentometrische Titration des Cyan-Ions mit Diphenylcarbazon als Indikator 305

Ripan-Tilici, Raluca, Maßanalytische Bestimmung des Nickel-Ions mit Kaliumcyanid und Diphenylcarbazon als Farbstoffindikator . 308

Karaoglanov, Z., Empfindlichkeit des Nachweises von Blei- und Sulfid-Ion als Bleisulfobromid $[(PbBr)_2S]$ 311

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Potentiometrische p_H-Bestimmung (W. M. Bright und E. L. Miller. C. E. Zo Bell und S. C. Rittenberg. P. Wulff. O. Lazar und A. H. Meyling. E. G. Voiret. Y. Kauko und A. Airola. A. Airola. W. J. Harmer. A. E. Cameron. K. Schwabe. G. Parsy. P. A. Krjukow und A. A. Krjukow. H. Bender und D. J. Pye. M. J. Dallemagne. G. Haugaard. M. Dole und B. Z. Wiener. J. L. Gabbard und M. Dole. E. S. Amis und J. L. Gabbard. M. Dole. J. Powney und D. O. Jordan. D. O. Jordan. W. S. Finkelstein und I. S. Tartakowski. D. I. Hitchcock und Alice C. Taylor. D. I. Hitchcock. H. S. Harned und R. W. Ehlers. L. F. Nims. B. B. Owen. R. Rosenthal, A. E. Lorch und L. P. Hammett) (mit 3 Abbildungen) 322

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (Fr. Klauer. J. A. M. van Liempt und S. H. R. Visser. P. L. Günther und F. A. Paneth. A. Gatterer. J. Heyes. W. Strock. E. Preuss. A. de Gramont. R. Bossuet. V. Gazzi. J. Jannin. J. M. Tolmatschew. W. Kemula und J. Rygielski. Katharine Way und J. M. Arthur. W. Gerlach und Else Riedl. J. S. McHargue und R. K. Calfee. R. K. Calfee und J. S. McHargue. W. Albertson. H. Bauer. G. Piccardi. A. S. King. A. Gatterer und J. Junkes. G. v. Hevesy und Hilde Levi. O. S. Plantinga und C. J. Rodden. S. Piña de Rubies und Josefina G. Aguado. S. A. Borowik und N. M. Gudriss.

Fortsetzung III. Umschlagseite

Johannes Gutenberg-Universität
Zoologisches Institut
MAINZ

Argentometrische Titration des Cyan-Ions mit Diphenylcarbazon als Indikator.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

[Eingegangen am 25. September 1939.]

Es ist bekannt, daß das Silber-Ion zu den Metall-Ionen gehört, die mit Diphenylcarbazon[1]) farbige Verbindungen[2]) bilden; diese Silberverbindung ist violett gefärbt. Die Reaktion ist genügend empfindlich, so daß das Diphenylcarbazon in der Argentometrie als Indikator verwendet werden konnte[3]). Die Titration wird in saurer Lösung (p_H-Wert 4 bis 4,4) durchgeführt.

In einigen Fällen — wie bei Silbercyanid und Silberselenocyanid — erscheint die violette Färbung bereits während der Titration, sobald in der Lösung genug Silber-Ionen vorhanden sind, um die violette Verbindung bilden zu können, obgleich diese Silbersalze praktisch unlöslich sind.

Für diese Anionen kann das Erscheinen der violetten Farbe also nicht mehr als Äquivalenzpunkt dienen.

Wenn aber die Titration in ausgesprochen alkalischer Lösung erfolgt (p_H-Wert 9—12), dann färbt sich beim Äquivalenzpunkt der Niederschlag blau, während die violette Farbe der Lösung verschwindet, und die Bestimmung ist quantitativ. Die Arbeitsbedingungen habe ich bereits bei der Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion und Diphenylcarbazon als Adsorptionsindikator mitgeteilt[4]).

Aus diesem verschiedenen Verhalten des Diphenylcarbazons folgt, daß das Diphenylcarbazon den Äquivalenzpunkt in der Argentometrie entweder durch die violette Farbe der Lösung oder durch die blaue Färbung des Niederschlages angeben kann.

---

[1]) Siehe K. H. Slotta und K. R. Jacobi, diese Ztschrft. **77**, 344 (1929). — [2]) G. Gutzeit, vgl. diese Ztschrft. **82**, 177, 178 (1930). — [3]) G. Spacu und C. Gh. Macarovici, Bul. Soc. Stiinte Cluj **8**, 129 (1934); vgl. diese Ztschrft. **103**, 218 (1935); E. Chirnoaga, diese Ztschrft. **101**, 31 (1935); G. Spacu und C. Gh. Macarovici, diese Ztschrft. **105**, 409 (1936). — [4]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **117**, 326 (1939).

Es muß hervorgehoben werden, daß sich für die Titration in alkalischer Lösung im allgemeinen die Pseudohalogene CN′, SCN′, SeCN′ eignen, und außerdem noch SeO_3''. Der Äquivalenzpunkt für alle diese Fälle, außer dem SeCN′, wird dabei durch die blaue Färbung des Niederschlages der unlöslichen Silberverbindung scharf angegeben.

Bei der Bestimmung der Cyanid- und Selenit-Ionen erscheint die violette Farbe im Anfang der Titration und bleibt bis zum Äquivalenzpunkt bestehen, dann geht sie in Blau über.

Bei der Bestimmung des Selenocyanid-Ions in alkalischer Lösung erscheint fortwährend auch die blaue Färbung, aber der Äquivalenzpunkt wird doch durch die violette Farbe angegeben, genau so wie bei der Bestimmung der Halogene in saurer Lösung.

Die Halogen-Ionen Cl′, Br′, J′ dürfen nicht in alkalischer Lösung titriert werden, in der sich das Diphenylcarbazon rasch zersetzt; ihre Bestimmung kann unter günstigeren Verhältnissen in saurer Lösung (p_H-Wert 4 bis 4,4) erfolgen.

Bei der Bestimmung der Cyanide mit Silbernitrat spielt das Diphenylcarbazon eine doppelte Rolle, und zwar sowohl als Farbindikator als auch als Adsorptionsindikator.

Wir geben im folgenden die Titrationsbedingungen dieser neuen Methode an.

Arbeitsweise. Die Cyanidlösung wird mit 4—5 Tropfen einer alkoholischen 0,3%igen Diphenylcarbazonlösung versetzt. Die Lösung ist alkalisch (p_H-Wert 9 bis 10), und der Indikator färbt sich rotbraun. Jetzt setzt man die Silbernitratlösung nach und nach zu und schüttelt, um das Auflösen des Niederschlages im Überschuß des Alkalicyanids zu begünstigen. Solange die Lösung die Verbindung $[Ag(CN)_2]K$ enthält, deren Komplexkonstante ($K = 1.10^{-21}$) die Existenz der Silber-Ionen in der Lösung verhindert, zeigt der Indikator durch seine Entfärbung nur die Verringerung der alkalischen Reaktion an, die durch das Verschwinden des Kaliumcyanids stattfindet.

Sobald das Kaliumcyanid quantitativ in die Verbindung $[Ag(CN)_2]K$ übergegangen ist, verursacht 1 Tropfen der Silbernitratlösung das Erscheinen der violetten Farbe, was genau der Trübung (AgCN) nach der Liebigschen Methode entspricht.

Wenn jetzt weiter Silbernitratlösung zugefügt wird, nimmt die violette Farbe an Intensität zu, was die Gegenwart einer genügenden Menge Silber-Ionen anzeigt, obwohl die Löslichkeit des Silbercyanids klein ist ($k = 2.10^{-12}$). Diese Tatsache beweist aber die große Empfindlichkeit des Diphenylcarbazons bei der Bestimmung des Silber-Ions.

Wenn weiter Silbernitratlösung zugefügt wird, färbt sich der Niederschlag beim Äquivalenzpunkt plötzlich blau und ballt sich zusammen.

Es wurde festgestellt, daß die violette Farbe genau in der Hälfte des Intervalls auftritt, das durch die Blaufärbung des Niederschlages angezeigt wird. Beim ersten Farbenumschlag in Violett ist daher das Diphenylcarbazon ein Farbindikator und das Verhältnis entspricht 2 CN : 1 Ag. Beim zweiten Farbenumschlag in Blau ist das Diphenylcarbazon ein Adsorptionsindikator und das Verhältnis ist 1 CN : 1 Ag.

Bemerkung. Um gute Resultate zu bekommen, verwendet man eine 0,01—0,05 m-Kaliumcyanidlösung und eine 0,1—0,05 m-Silbernitratlösung. Die alkoholische Diphenylcarbazonlösung ist 0,3%ig. Es werden davon im Anfang der Titration 4—5 Tropfen und gegen Ende nochmals 1—2 Tropfen zugegeben.

Der erste Farbenumschlag in Violett ist scharf, und es ist ein Vorteil, daß zugleich mit der violetten Farbe auch der Niederschlag von Silbercyanid entsteht. Ebenso genau und scharf ist auch der zweite Farbenumschlag in Blau, was übrigens aus den in der Tabelle I enthaltenen Ergebnissen hervorgeht.

Tabelle I.

Nr.	Angewendet Kaliumcyanidlösungen verschiedener Konzentration	Verbrauch an Silbernitratlösung: Umschlagspunkt nach violetter Farbe 1 Ag : 2 CN	Umschlagspunkt nach blauer Farbe 1 Ag : 1 CN		Kaliumcyanid je *ccm*: Gefunden	Berechnet
	ccm	*ccm*	*ccm*		*g*	*g*
1	20	6,20	12,40	0,1 m	0,004036	0,004030
—	20	6,20	12,40	—	0,004036	—
—	40	12,39	24,80	—	0,004036	—
2	50	18,20	36,40	—	0,004740	0,004750
3	50	9,95	19,90	0,05 m	0,001295	0,001290
—	50	9,95	19,90	—	0,001295	—
4	50	9,10	18,20	—	0,001185	0,001183
—	50	9,10	18,20	—	0,001185	—
—	100	18,20	36,38	—	0,001184	—

Cluj (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Maßanalytische Bestimmung des Nickel-Ions mit Kaliumcyanid und Diphenylcarbazon als Farbstoffindikator.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

[Eingegangen am 25. September 1939.]

Das Diphenylcarbazon[1]) wird bei chemischen Analysen in der Mercurometrie als Indikator verwendet. Bei diesen Bestimmungen wird der Äquivalenzpunkt durch die violette Farbe einer Verbindung angezeigt, die die Quecksilber-Ionen mit Diphenylcarbazon bilden[2]).

Derselbe Indikator wurde indirekt[3]) oder direkt[4]) in der Argentometrie für die Bestimmung der Halogene und Pseudohalogen-Ionen angewendet. Da die Silberhalogenide und -pseudohalogenide als spezifisches Kennzeichen eine ausgesprochene Adsorptionskraft besitzen, spielt das Diphenylcarbazon hier die Rolle eines Adsorptionsindikators.

Das Diphenylcarbazon bildet noch mit einer Reihe von Kationen gefärbte Verbindungen, so z. B. mit Nickel eine rote Farbe[5]). Die Farbe gewinnt an Intensität, wenn eine gesättigte Natriumacetatlösung zugegeben wird, so daß dadurch der p_H-Wert 9 erreicht wird.

Durch die Verwendung des Diphenylcarbazons als Farbindikator ist es gelungen, die nachstehende Methode zur Bestimmung des Nickel-Ions auszuarbeiten, die auch umgekehrt zur Bestimmung des Cyan-Ions verwendet werden kann.

1. Nickelbestimmung.

Die volumetrische Nickelbestimmung benutzt die Überführung der blauen Nickelammoniakverbindung in die farblose Komplexverbindung[6]):

$$[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot} + 4\,CN' = [Ni(CN)_4]'' + 6\,NH_3.$$

Als Indikator wird Silberjodid angewendet[7]). Bei dieser Methode gibt es eine Reihe von Abweichungen, wenn Silberjodid durch andere Indikatoren ersetzt wird, wie z. B. Diphenyloxim[8]), Kaliumpentasulfid[9])

[1]) Siehe K. H. Slotta und K. R. Jacobi, diese Ztschrft. **77**, 344 (1929). — [2]) A. Stock und W. Zimmermann, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 546 (1928) und **42**, 429 (1929); vgl. auch diese Ztschrft. **77**, 344, 345 (1929); **79**, 62 (1930). — [3]) G. Spacu und C. Gh. Macarovici Bul. Soc. Stiinte Cluj **8**, 129 (1934); vgl. diese Ztschrft. **103**, 218 (1935). — [4]) C. Chirnoagă, diese Ztschrft. **101**, 31 (1935); G. Spacu und C. Gh. Macarovici, diese Ztschrft. **105**, 409 (1936); Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **117**, 326 (1939) und **118**, 305 (1939/40). — [5]) G. Gutzeit, vgl. diese Ztschrft. **82**, 177, 179 (1930). — [6]) Th. Moore, Chem. News **72**, 92 (1895); vgl. diese Ztschrft. **48**, 778 (1909). [7]) Th. Moore, a. a. O. — [8]) G. L. Kelley und J. B. Conant, Ind. Eng. Chem. **8**, 804 (1916); R. Abbegg, Handbuch der Anorganischen Chemie IV, 3. Abteilg., 4. Teil, S. 447 (1937). — [9]) O. v. Großmann, Metall u. Erz. **22**, 157 (1925); R. Abbegg, Handbuch der Anorganischen Chemie IV, 3. Abteilg., 4. Teil, S. 447 (1937).

oder Pyridin[1]). In einigen Fällen wird eine direkte Titration angewendet; mitunter wird bei Siedehitze titriert.

Mit der von mir empfohlenen Methode wird direkt und ohne zu erwärmen mit einer alkoholischen Diphenylcarbazonlösung als Indikator titriert.

Arbeitsweise. Bei dieser Bestimmung wird immer die Nickelsalzlösung zu der Kaliumcyanidlösung zugegeben.

Es wird zunächst eine neutrale Lösung der Nickelverbindung vorbereitet. Ferner wird die Kaliumcyanidlösung erst kurz vor Ausführung der Probe hergestellt. Die Konzentration dieser genau titrierten Lösung soll 0,05—0,01 m sein. Zu der Kaliumcyanidlösung werden 3—4 Tropfen der 0,3%igen alkoholischen Diphenylcarbazonlösung zugegeben; darauf wird mit der zu analysierenden Nickellösung titriert.

Solange in der Lösung noch Kaliumcyanid vorhanden ist, bildet sich die Verbindung $[Ni(CN)_4]K_2$. Wenn aber die Nickel-Ionen in Überschuß sind, zersetzt sich diese Komplexverbindung in Nickelcyanid $[Ni(CN)_2]$ und Kaliumcyanid (KCN), und dieser Äquivalenzpunkt 1 Ni:4 CN wird durch eine plötzliche, sehr intensive, rosarote Farbe angezeigt, die Farbe der Nickel-Diphenylcarbazonverbindung.

Die Lösung enthält Nickel-Ionen, da das Nickelcyanid $[Ni(CN)_2]$ in sehr geringem Maße löslich ist (die Löslichkeit ist $5{,}35 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter).

Die Bestimmung wird ohne zu erwärmen und möglichst rasch ausgeführt, um die Carbonatisierung der Kaliumcyanidlösung, die an der Luft ziemlich unbeständig ist, zu vermeiden.

2. Bestimmung von löslichen Cyaniden.

Die Methode kann auch umgekehrt angewendet werden, um die Cyan-Ionen mit einem Nickelsalz zu bestimmen.

Zur Auslösung der Reaktion wird Nickelsulfat verwendet, da dessen Reaktion neutral ist, während das Nickelchlorid und das Nickelnitrat sauer reagieren. Der Titer der Nickelsulfatlösung wird elektrolytisch festgestellt; im übrigen wird die Bestimmung genau wie in dem oben beschriebenen Fall ausgeführt.

Die Bestimmung des Cyan-Ions nach dieser Methode ist vorteilhafter als nach der klassischen Methode von Liebig, und zwar aus folgenden Gründen: Nach der Methode von Liebig wird der erste Teil der Titration ziemlich langsam ausgeführt und dabei die Cyanidlösung fortwährend geschüttelt, um das zuerst sich bildende Silbercyanid zu lösen. Diese Arbeitsweise begünstigt die Zersetzung der Cyanidlösung; außerdem wird mehr Zeit benötigt.

[1]) G. Spacu und V. Armeanu, Bul. Soc. Stiinte Cluj 8, 206 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 126 (1937).

Bei der neuen Methode sind diese Nachteile beseitigt, die Titration wird rasch ausgeführt und der Äquivalenzpunkt durch eine lebhaft rote Farbe angezeigt.

Im folgenden werden Ergebnisse wiedergegeben, aus denen die Genauigkeit dieser von mir empfohlenen Methode zur Bestimmung des Nickels und des Cyan-Ions hervorgeht.

Tabelle I.

Nickel-Bestimmung.

Angewendet Kaliumcyanid-Lösung T = 0,003152 *ccm*	Verbraucht Nickelsulfat-Lösung *ccm*	Nickel je *ccm* gefunden *g*	Nickel je *ccm* berechnet *g*
50	12	0,00296	0,002964
50	12	0,00296	—
50	25	0,001424	0,001424
50	25	0,001421	—
25	12,5	0,001421	—
25	12,5	0,001421	—

Tabelle II.

Cyanid-Bestimmung.

Angewendet Kaliumcyanid-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,05 m-Nickelsulfat-Lösung *ccm*	Kaliumcyanid je *ccm* gefunden *g*	Kaliumcyanid je *ccm* berechnet *g*
10	7,45	0,00970	0,00968
20	14,90	0,00970	—
20	14,90	0,00970	—
10	7,45	0,00970	—
20	14,85	0,00967	—
40	29,71	0,00967	—

Cluj (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Empfindlichkeit des Nachweises von Blei- und Sulfid-Ion als Bleisulfobromid [$(PbBr)_2S$].

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 13. November 1939.]

Wenn Lösungen zusammengebracht werden, die Blei-Kationen, Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure und Schwefelwasserstoff enthalten, so ist je nach den Versuchsbedingungen der entstandene Niederschlag schwarz, rot oder gelb. Nach F. Parmentier[1]), V. Lenher[2]), G. F. Hüttig und E. Menzel[3]) stellt die rote Abscheidung eine Verbindung von dem Typus $PbS.PbX_2$ dar. Meine Untersuchungen haben gezeigt[4]), daß von diesen Verbindungen diejenige von der Zusammensetzung $PbS.PbBr_2$ am beständigsten ist und daß der Mechanismus des Vorgangs, der bei Gegenwart von viel Bromwasserstoffsäure verläuft, der folgende ist:

$$Pb^{\cdot\cdot} + Br' \longrightarrow PbBr^{\cdot}; \quad 2\,PbBr^{\cdot} + S'' \longrightarrow (PbBr)_2S.$$

Es ist ferner festgestellt worden, daß die Verbindung $(PbBr)_2S$ in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure beständiger ist als ohne diesen Zusatz und daß sie mit der Zeit in PbS übergeht:

$$(PbBr)_2S \longrightarrow PbS + 2\,Br' + Pb^{\cdot\cdot}.$$

Da die Farbe der Verbindungen von dem Typus $(PbX)_2S$ sehr intensiv und charakteristisch ist, so war es von Interesse zu untersuchen, ob die entsprechenden Reaktionen für Blei-Kationen und Sulfid-Anionen für analytische Zwecke benutzt werden können, und festzustellen, wie groß ihre Empfindlichkeit ist.

I. Die Empfindlichkeit der Reaktion für das Blei-Kation.

Eine der empfindlichsten Reaktionen des Blei-Kations ist diejenige, bei welcher Bleisulfid ausgefällt wird[5]). Der Nachteil dieser Reaktion besteht darin, daß außer dem Sulfid-Ion auch andere Kationen schwarze Abscheidungen bilden.

Für die nachstehenden Versuche wurden folgende Lösungen von Bleinitrat benutzt:

$Pb(NO_3)_2$-Lösung I enthielt 0,00592 *g* Pb in 1 *ccm*
$Pb(NO_3)_2$-Lösung II enthielt 0,000592 *g* Pb in 1 *ccm*
$Pb(NO_3)_2$-Lösung III enthielt 0,0000592 *g* Pb in 1 *ccm*
$Pb(NO_3)_2$-Lösung IV enthielt 0,00000592 *g* Pb in 1 *ccm*
$Pb(NO_3)_2$-Lösung V enthielt 0,000000592 *g* Pb in 1 *ccm*.

[1]) Compt. rend. **114**, 298 (1892). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 680 (1901). — [3]) Diese Ztschrft. **68**, 343 (1926). — [4]) Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **205**, 268 (1932); **211**, 16 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **106**, 264, 265 (1936). — [5]) Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **114**, 81, 87 (1938).

Es wurden außerdem n-Lösungen von Bromwasserstoffsäure, Salzsäure und bei gewöhnlicher Temperatur frisch gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser benutzt.

A. Versuche in Reagensgläsern.

Diese Versuche wurden in gut gereinigten, trockenen Reagensgläsern gleicher Größe (16 *cm* Höhe und 14 *mm* Durchmesser) ausgeführt. Die Beobachtungen wurden mit freiem Auge und unter Zuhilfenahme weißer und schwarzer Papierflächen angestellt. Als Grenzversuch wurde derjenige angenommen, bei welchem eine gerade noch wahrnehmbare Veränderung eintrat. Die Beobachtungen wurden nach bestimmten Zeitabständen durchgeführt.

1. Einfluß der Bromwasserstoffsäure. In Tab. I sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Bleinitratlösung	Wasser *ccm*	n-Bromwasserstoffsäure-Lösung *ccm*	Schwefelwasserstoff-Wasser *ccm*	Beobachtete Erscheinung
1	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung I	2	5	2	starke rote Trübung
2	3 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	0	5	2	rote Trübung
3	2 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	1	5	2	schwache rote Trübung
4	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	2	5	2	sehr schwache Färbung
5	0 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung	3	5	2	Blindversuch

In der letzten Spalte dieser Tabelle sind die Erscheinungen angegeben, die beobachtet werden, wenn man die Lösungen in der angegebenen Reihenfolge zusammenbringt und die Beobachtung sofort vornimmt. Es ist zu beachten, daß beim Stehen die Proben ihre Farben ändern. So wurde nach 30 Min. Versuch 1 dunkelrot und nach 5 Stdn. schwarz. Die Versuche 2 und 3 haben ihre rötliche Farbe nach 2 Stdn. verloren, und bei Versuch 4 war die Farbe etwa 1 Stde. lang rötlich. Außerdem erlitten die Proben noch folgende Veränderungen: Versuch 1 koagulierte nach einigen Minuten; Versuch 2 koagulierte nach 4 Stdn. nur teilweise; die Versuche 3 und 4 koagulierten auch nach 5 Stdn. nicht.

Es folgt aus den Angaben der Tabelle I, daß der Grenzversuch dieser Versuchsreihe der Versuch 4 ist und daß die Empfindlichkeit der Reaktion 592 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ für 10 *ccm* ist, die Verdünnungsgrenze also 1:17000 beträgt.

In Tab. II sind die Grenzversuche von vier Versuchsreihen zusammengestellt, mit denen der Einfluß von verschiedenen Mengen Bromwasserstoffsäure untersucht wurde.

Tabelle II.

Nr.	Bleinitrat-Lösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	n-Bromwasserstoffsäure-Lösung *ccm*	Schwefelwasserstoff-Wasser *ccm*	Empfindlichkeit γ $Pb^{\cdot\cdot}$ für 10 *ccm*
1	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	2,0	5,0	2	592,0
2	5 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	0,5	2,5	2	296,0
3	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	6,0	1,0	2	59,0
4	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	6,5	0,5	2	59,0

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit der Abnahme der Bromwasserstoffsäuremenge zunimmt. Zu beachten ist aber, daß die Beständigkeit der Verbindung $(PbBr)_2S$ mit der Abnahme der Bromwasserstoffsäuremenge abnimmt und daß die Reaktion in Gegenwart von mehr Bromwasserstoffsäure charakteristischer ist.

2. Einfluß der Schwefelwasserstoffmenge. Bei diesen Versuchen wurde die Menge des Schwefelwasserstoffs geändert, während die Menge der Bromwasserstoffsäure konstant blieb (Tab. III).

Tabelle III.

Nr.	Bleinitrat-Lösung bei dem Grenzversuch	Wasser *ccm*	n-Bromwasserstoffsäure-Lösung *ccm*	Schwefelwasserstoff-Wasser *ccm*	Empfindlichkeit γ $Pb^{\cdot\cdot}$ für 10 *ccm*
1	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1,5	2,5	5	59,2
2	4 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	0,5	2,5	3	236,8
3	6 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	0,5	2,5	1	355,2
4	7 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	0	2,5	0,5	414,4

Es folgt aus diesen Angaben, daß die Reaktionsempfindlichkeit mit der Abnahme der Menge des Schwefelwasserstoffs stark abnimmt. Dieselben Versuche zeigten aber, daß die Beständigkeit des Bleisulfobromids [$(PbBr)_2S$] mit der Zunahme der Schwefelwasserstoffmenge abnimmt. Die Reaktion ist also charakteristischer, wenn die Schwefelwasserstoffmenge geringer ist.

3. Versuche bei Gegenwart von Salzsäure. Bei diesen Versuchen wurde statt Bromwasserstoffsäure Salzsäure angewendet. Sie zeigten, daß die Verbindung $(PbCl)_2S$ viel unbeständiger ist als die Verbindung $(PbBr)_2S$. Sie geht auch in Gegenwart von viel Salzsäure so

schnell in Bleisulfid über, daß es praktisch unmöglich ist, die intensive Farbe dieser Verbindung für den Nachweis des Blei-Kations auszunutzen.

4. Versuche mit Bleiacetat in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure. Für diese Versuche wurden Lösungen von Bleiacetat mit bekannten Konzentrationen angewendet. Es wurde gefunden, daß — wenn eine Lösung, die Bleiacetat und Bromwasserstoffsäure enthält, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird — das entstandene Bleisulfobromid unbeständiger und die Empfindlichkeit der Reaktion geringer ist als bei den Versuchen mit Bleinitrat. Es ergab sich z. B., daß die Empfindlichkeit 800 γ Pb für 10 *ccm* ist, wenn die Menge der n-Bromwasserstoffsäurelösung 5 *ccm* und die Menge des Schwefelwasserstoffwassers 2 *ccm* beträgt; wenn 2,5 *ccm* Bromwasserstoffsäurelösung zugesetzt werden, ist die Empfindlichkeit der Reaktion 400 γ für 10 *ccm*. Wenn schließlich die Menge der Bromwasserstoffsäure noch geringer genommen wird, so ist die Verbindung $(PbBr)_2S$ so unbeständig, daß es praktisch unmöglich ist, ihre Eigenschaften für analytische Zwecke auszunutzen.

B. Versuche in Porzellanschalen.

Diese Reaktion des Blei-Kations hat den Nachteil, daß ihre Empfindlichkeit stark von den Konzentrationen der Bromwasserstoffsäurelösung und des Schwefelwasserstoffwassers und außerdem ebenfalls von der Natur des Bleisalzes abhängt. Es war selbstverständlich von Interesse zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, diese Nachteile zu beseitigen. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß das möglich wird, wenn die Versuche in Porzellanschalen, und zwar in folgender Weise durchgeführt werden:

Man verwendet für die Versuche kleine Porzellanschalen mit rundem Boden (Durchmesser 7 *cm*, Höhe 2,7 *cm*). Die zu prüfende Lösung wird mit Bromwasserstoffsäurelösung versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 1—2 Tropfen Bromwasserstoffsäurelösung befeuchtet; alsdann werden 1—2 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt. Es entstehen hierbei in Gegenwart von Blei-Kationen rote und gelbe Färbungen (Flecken), die beim längeren Stehen gelb und schließlich farblos werden. Setzt man aber zum entstandenen farblosen Rückstand erneut 1—2 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entstehen wieder die charakteristischen roten und gelben Flecke; und erst wenn die Menge des zugesetzten Schwefelwasserstoffs verhältnismäßig sehr groß ist, wird das Reaktionsprodukt schwarz. Nach dieser Arbeitsweise wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Versuche mit Bleinitrat und Bromwasserstoffsäure. Bei einer Versuchsreihe wurden folgende Versuche angestellt:

1. 1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung I; 2. 1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II;

3. 1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III; 4. 1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung IV:
5. 2 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung IV; 6. Blindversuch.

Alle Proben wurden mit je 1 *ccm* n-Bromwasserstoffsäurelösung versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Nachdem die Proben kalt geworden waren, wurden die Rückstände mit je 1—3 Tropfen n-Bromwasserstoffsäurelösung befeuchtet und mit 1—2 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser geprüft. Bei diesen Versuchsbedingungen ergaben die Versuche 1, 2 und 3 sehr charakteristische Färbungen; Versuch 4 ergab nichts und Versuch 5 eine ganz schwache Färbung. Es folgt daraus, daß der Grenzversuch 5 und die Empfindlichkeit der Reaktion 11,8 γ Pb ist.

Diese Arbeitsweise hat gegenüber der Arbeitsweise, bei der die Versuche in Reagensgläsern durchgeführt werden, folgende Vorteile:

a) Die Empfindlichkeit kann hier von der Menge der Bromwasserstoffsäure unabhängig gemacht werden, da die zuerst zugesetzte Bromwasserstoffsäure eingedampft wird, um die gegebene Bleiverbindung in Bleibromid umzuwandeln; zum Rückstand wird nun eine bestimmte Menge Bromwasserstoffsäure zugesetzt.

b) Es genügt bei dieser Arbeitsweise 1 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser, und da solche Tropfen auf verschiedene Stellen des Rückstandes getropft werden können, so ist es möglich, mit einer Probe mehrere Prüfungen vorzunehmen.

c) Wenn eine Probe wiederholt werden muß, so ist das in der folgenden Weise möglich: Zu der Probe, zu der Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt worden ist, setzt man 1 *ccm* n-Bromwasserstoffsäurelösung zu, verdampft zur Trockne, befeuchtet mit 1—2 Tropfen n-Bromwasserstoffsäurelösung und prüft, wie oben angegeben, mit Schwefelwasserstoffwasser.

d) Bei dieser Ausführungsform ist die Reaktion viel charakteristischer und empfindlicher, als wenn sie in Reagensgläsern ausgeführt wird.

2. Versuche mit Bleinitrat und Salzsäure. Wenn bei den Versuchen in Porzellanschalen Salzsäure statt Bromwasserstoffsäurelösung verwendet wird, so zeigt sich, daß die rote Färbung etwas beständiger ist, als wenn man die Versuche im Reagensglas durchführt. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Fall nicht so beständig, daß man es für analytische Zwecke benutzen kann. Wenn aber der Rückstand mit Bromwasserstoffsäure verdampft und weiter wie oben angegeben verarbeitet wird, so sind die Färbungen wieder sehr charakteristisch, und man kann 11,8 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ nachweisen. Es folgt daraus, daß man nach der neuen Arbeitsweise das Blei auch in Bleichlorid nachweisen kann. Entsprechende Versuche zeigten noch, daß nach dieser Arbeitsweise Bleiacetat ebenfalls sehr charakteristische Erscheinungen gibt; es lassen sich bis 8 γ Pb nachweisen.

3. Versuche mit Bleisulfat und Bromwasserstoffsäure. Es war vom Standpunkt der analytischen Praxis von Interesse, zu prüfen, ob die neue Reaktion für das Blei auf Bleisulfat anwendbar ist. Für diese Versuche habe ich reines Bleisulfat benutzt. Es zeigte sich, daß ebenso charakteristische Färbungen wie bei den vorstehenden Versuchen entstehen, wenn Bleisulfat mit Bromwasserstoffsäurelösung verrührt und eingedampft, der Rückstand mit Bromwasserstoffsäurelösung befeuchtet und alsdann tropfenweise mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft wird. Man kann auf diese Weise 0,0001 *g* Bleisulfat sehr gut nachweisen. Die Reaktionsempfindlichkeit wurde in diesem Falle wegen der schweren Löslichkeit des Bleisulfats nicht weiter verfolgt.

4. Versuche mit Bleisulfid (Galenit). Für diese Versuche benutzte ich reine Krystalle von Galenit. Diese wurden fein gemahlen und weiter wie das Bleisulfat in Porzellanschalen verarbeitet. Es wurde gefunden, daß auf diese Weise 0,0001 *g* Bleisulfid eine sehr charakteristische starke Färbung gibt.

C. Versuche auf Filterpapier.

Diese Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Auf weiße Filtrierpapierstreifen wurde je 1 Tropfen von den Lösungen von Bleinitrat und Bromwasserstoffsäure gebracht und alsdann mit 1 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser geprüft. Es zeigte sich, daß bei diesen Versuchsbedingungen die konzentrierteren Bleinitratlösungen rote Flecke und die verdünnteren gelbe Flecke bilden. Die Intensität der Färbung und die Reaktionsempfindlichkeit hängen von der Konzentration der Bromwasserstoffsäure ab. Wenn z. B. die angewendete Bromwasserstoffsäure normal ist, so ist die Empfindlichkeit 9 γ Pb; bei 0,1 n-Bromwasserstoffsäurelösung kann man noch 3 γ Pb nachweisen.

Der Vorzug dieser Arbeitsweise besteht darin, daß die Versuche schnell ausführbar sind. Sie besitzt aber die Nachteile, die den Versuchen in Reagensgläsern eigen sind.

D. Nachweis von Blei-Kationen in Gegenwart von anderen Kationen.

Es wurde der Einfluß der Kationen $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$ untersucht. Für diesen Zweck wurden Lösungen von Salzen der entsprechenden Kationen mit bekannten Konzentrationen benutzt. Die Versuche wurden in Reagensgläsern und in Porzellanschalen durchgeführt.

1. Versuche in Gegenwart von Silber-Kationen. Obwohl das Silber-Kation mit Bromwasserstoffsäure und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt wird, so ist es doch möglich, Blei-Kationen in Gegenwart von Silber-Kationen nachzuweisen, wenn man die Versuche in Reagensgläsern in folgender Weise ausführt: Zu der Lösung, die $Ag^{\cdot}$ und

$Pb^{\cdot\cdot}$ enthält, wird Bromwasserstoffsäurelösung zugesetzt. Wartet man, bis die Flüssigkeit klar wird, und setzt man dann Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so zeigt sich die Gegenwart von Blei-Kationen durch die Bildung von roten Fällungen an.

Für diese Versuche wurde eine Silbernitratlösung verwendet, die 0,0064 *g* Ag in 1 *ccm* enthielt. Wenn die Versuche in Gegenwart von 1 *ccm* Silbernitratlösung und 3 *ccm* n-Bromwasserstoffsäurelösung mit 2 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser ausgeführt werden, so befindet sich der Grenzversuch bei 1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II (Gesamtvolumen 10 *ccm*!); werden dagegen die Versuche in Gegenwart von 0,5 oder 0,1 *ccm* Silbernitratlösung ausgeführt, so liegt der Grenzversuch bei 5 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III. Es folgt daraus, daß die Empfindlichkeit der Reaktion 592 bis 296 γ Pb für 10 *ccm* ist.

Einige Versuchsreihen wurden in Porzellanschalen ausgeführt. Es ergab sich, daß in Gegenwart von 1 *ccm* Silbernitratlösung 59 γ Blei, in Gegenwart von 0,5 *ccm* Silbernitratlösung 41 γ Pb und in Gegenwart von 0,1 *ccm* Silbernitratlösung 29 γ Pb nachgewiesen werden können. Es sei aber hervorgehoben, daß bei Ausführung der Versuche in Porzellanschalen bei Gegenwart von Silbernitrat die Anwendung von mehr (5 bis 6 Tropfen) Schwefelwasserstoffwasser notwendig ist, da sonst die Verbindung $(PbBr)_2S$ rasch in Ag_2S übergeht:

$$(PbBr)_2S + 2\,AgBr \longrightarrow Ag_2S + 2\,PbBr_2.$$

2. Versuche in Gegenwart von $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ zeigten, daß die Reaktion für das Blei-Kation nicht anwendbar ist, gleichgültig ob man die Versuche in Reagensgläsern oder in Porzellanschalen ausführt. Der Grund hierfür ist, daß die erwähnten Kationen bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffwasser ebenfalls farbige und schwerlösliche Produkte liefern.

3. Versuche in Gegenwart von Stanno- und Stanni-Kationen. Für diese Versuche habe ich eine Lösung von Stannochlorid, die 1 *g* Zinn II-chlorid ($SnCl_2 . 2\,H_2O$) und 0,1 *ccm* konz. Salzsäure in 100 *ccm* enthielt, benutzt.

Der Niederschlag von Stannosulfid, der entsteht, wenn zu einer Lösung, die $Sn^{\cdot\cdot}$ und Bromwasserstoffsäure enthält, Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt wird, ist so dunkel, daß es unmöglich ist, die Farbe des Bleisulfobromids zu bemerken. Es wurde aber gefunden, daß bei Oxydation der Stanno-Kationen zu Stanni-Kationen der Nachweis des Blei-Kations möglich ist. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Die Probe, die Blei-Kationen, Bromwasserstoffsäure und Stanno-Kationen enthält, wird mit Bromwasser oxydiert und alsdann mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft. In Tab. IV (S. 318) sind die Grenzversuche von drei Versuchsreihen in Reagensgläsern angegeben.

Tabelle IV.

Nr.	Bleinitrat-Lösung bei dem Grenzversuch	Zinn II-chlorid-Lösung *ccm*	n-Brom-wasser-stoffsäure-Lösung *ccm*	Wasser *ccm*	Schwefel-wasser-stoff-Wasser *ccm*	Empfind-lichkeit γ Pb für 10 *ccm*
1	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	1	3	3	2	592
2	5 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1	2	0	2	296
3	3 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1	1,5	2,5	2	177

Es folgt aus diesen Angaben, daß der Nachweis von Blei-Kationen in Gegenwart von Zinn-Kationen möglich ist und daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit der Abnahme der Menge an Bromwasserstoffsäure zunimmt.

Bei den Versuchen in Porzellanschalen wurden die Stanno-Kationen ebenfalls mit Bromwasser oxydiert. Sonst wurden diese Versuche nach der auf Seite 314 beschriebenen Weise durchgeführt. Es ergab sich, daß in Gegenwart von 0,0053 *g* Sn 17,7 γ Pb und in Gegenwart von 0,0106 *g* Sn 59 γ Pb nachgewiesen werden können.

4. Versuche in Gegenwart der Kationen $Zn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$. Es wurden für diese Versuche 1%ige Lösungen von Zinknitrat [$Zn(NO_3)_2 . 6\,H_2O$], Aluminiumnitrat [$Al(NO_3)_3 . 18\,H_2O$], Bariumnitrat [$Ba(NO_3)_2$] und Strontiumnitrat [$Sr(NO_3)_2 . 4\,H_2O$] verwendet. In Tab. V sind die Grenzversuche der Untersuchungen in Reagensgläsern angegeben.

Tabelle V.

Nr.	Bleinitrat-Lösung bei dem Grenzversuch	Zugesetze Salzlösung	n-Brom-wasser-stoffsäure *ccm*	Wasser *ccm*	Schwefel-wasser-stoff-Wasser *ccm*	Empfind-lichkeit γ Pb für 10 *ccm*
1	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	1 *ccm* $Zn(NO_3)_2$-Lösung	3	3	2	592
2	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1 *ccm* $Zn(NO_3)_2$-Lösung	2	3	3	59
3	4 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1 *ccm* $Al(NO_3)_3$-Lösung	3	0	2	236
4	2 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1 *ccm* $Al(NO_3)_3$-Lösung	1,5	3,5	2	118
5	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	1 *ccm* $Ba(NO_3)_2$-Lösung	3	3	2	592
6	2 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1 *ccm* $Ba(NO_3)_2$-Lösung	1,5	3,5	2	118
7	1 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung II	1 *ccm* $Sr(NO_3)_2$-Lösung	3	3	2	592
8	2 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung III	1 *ccm* $Sr(NO_3)_2$-Lösung	1,5	3,5	2	118

Man ersieht aus der Tabelle, daß der Nachweis von Blei-Kationen in Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ möglich ist, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit der Abnahme der Bromwasserstoffsäuremenge

zunimmt und von der Gegenwart des fremden Kations kaum beeinflußt wird.

Entsprechende Versuche in Porzellanschalen führten zu folgenden Resultaten (Tab. VI).

Tabelle VI.

Nr.	Bleinitrat-Lösung bei dem Grenzversuch	Zugesetzte Salzlösung	Empfindlichkeit γ Pb für 10 *ccm*
1	3 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung IV	1 *ccm* $Zn(NO_3)_2$-Lösung	17,7
2	3 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung IV	2 *ccm* $Zn(NO_3)_2$-Lösung	17,7
3	3 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung IV	1 *ccm* $Al(NO_3)_3$-Lösung	17,7
4	4 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung IV	1 *ccm* $Ba(NO_3)_2$-Lösung	23,6
5	3 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung IV	1 *ccm* $Sr(NO_3)_2$-Lösung	17,7

Es folgt aus diesen Angaben, daß die Empfindlichkeit der Reaktion nicht von der chemischen Natur des zugesetzten Salzes beeinflußt wird. Was nun die Tatsache anbetrifft, daß die Empfindlichkeit kleiner ist, wenn die Versuche in Gegenwart eines anderen Salzes ausgeführt werden (vgl. Seite 315), so ist der Grund dafür wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, daß die Konzentration der Blei-Kationen in dem Rückstand abnimmt.

II. Empfindlichkeit derselben Reaktion für das Sulfid-Anion[1]).

Für diese Untersuchungen wurden Lösungen von Schwefelwasserstoff in Wasser benutzt, deren Konzentration jodometrisch bestimmt wurde. Da die Konzentration des Schwefelwasserstoffwassers beim Stehen rasch abnimmt, so war es notwendig, diese öfter zu kontrollieren. Deswegen sind im folgenden die Konzentrationen der angewendeten Lösungen von Schwefelwasserstoff nicht angegeben. Ferner wurden für diese Versuche noch Lösungen von Bleinitrat und Bromwasserstoffsäure mit bekannten Konzentrationen verwendet.

a) Versuche in Reagensgläsern. Diese Versuche wurden mit einer 10%igen Bleinitratlösung in folgender Weise ausgeführt: 1 *ccm* der Bleinitratlösung wird mit Bromwasserstoffsäurelösung und Wasser und alsdann mit so viel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, daß das Gesamtvolumen 10 *ccm* beträgt.

Die Zahlen der Spalten 2, 3 und 4 der Tab. VII (S. 320) zeigen die Empfindlichkeit der Reaktion in Gegenwart von verschiedenen Mengen und verschieden konz. Lösungen von Bromwasserstoffsäure. Man ersieht daraus, daß die Empfindlichkeit der Reaktion von der Konzentration der Bromwasserstoffsäure stark abhängt. Die Versuche

[1]) Über die Empfindlichkeit der Reaktionen des Sulfid-Anions vgl. Z. Karaoglanov, diese Ztschrft. **115**, 305, 310 (1938).

Johannes Gutenberg-Universität Zoologisches Institut MAINZ

zeigen außerdem, daß die Anzeichen der Reaktion nicht charakteristisch genug sind, wenn die Menge der Bromwasserstoffsäure verhältnismäßig gering ist. Falls dagegen die Menge der Säure sehr groß ist, so findet überhaupt keine Fällung statt.

Tabelle VII.

Konzentration der Bromwasserstoffsäure-Lösung	Empfindlichkeit in γ S″ für 10 *ccm* bei Gegenwart von		
	1 *ccm* Bromwasserstoffsäure	2 *ccm* Bromwasserstoffsäure	3 *ccm* Bromwasserstoffsäure
0,2 normal	5,0	7,2	14,2
0,5 normal	14,2	21,6	28,4
1,0 normal	28,8	35,8	71,6
2,0 normal	71,6	225,5	716,0

b) Es wurden noch Versuche in folgender Weise durchgeführt: Einerseits wurde ein Filtrierpapierstreifen mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Bleinitratlösung getränkt, getrocknet und mit einem Tropfen n-Bromwasserstoffsäurelösung befeuchtet. Andererseits wurde in einem Reagensglas eine bestimmte Menge Schwefelwasserstoffwasser mit Wasser auf 10 *ccm* verdünnt und das Reagensglas mit dem Filtrierpapierstreifen bedeckt; dann wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Es bilden sich unter diesen Bedingungen auf dem Filtrierpapier, je nach der Menge der Bromwasserstoffsäure und des Schwefelwasserstoffs, schöne rötliche bis gelbe Färbungen. Systematische Versuche zeigten, daß auf diese Weise 2,4 γ S″ in 10 *ccm* nachgewiesen werden können, wenn die angewendete Bromwasserstoffsäurelösung 0,5 normal ist. Die Empfindlichkeit der Reaktion nimmt aber stark ab, wenn die Konzentration der Bromwasserstoffsäurelösung zunimmt. Ist z. B. die Bromwasserstoffsäurelösung normal, so ist die Empfindlichkeit 123,3 γ S″ für 10 *ccm*, für 2 n-Bromwasserstoffsäurelösung ist die Empfindlichkeit 432,9 γ S″ für 10 *ccm* usw.

Es wurden ferner Versuche auf folgende Weise ausgeführt: Den mit Bleinitratlösung getränkten und getrockneten Filtrierpapierstreifen befeuchtet man mit 1 Tropfen Bromwasserstoffsäure und setzt alsdann tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser zu. Auch in diesem Falle bedingt der Schwefelwasserstoff farbige Flecken, die am charakteristischsten sind, wenn die Bromwasserstoffsäure 0,5—1,0 normal ist. Auf diese Weise kann man 1—2 γ S″ nachweisen.

Zusammenfassung.

I. Die intensive Farbe des Bleisulfobromids $[(PbBr)_2S]$ kann auf verschiedene Weise zum Nachweis von Blei benutzt werden:

1. Wenn die Reaktion in Reagensgläsern und bei einem Gesamtvolumen von 10 *ccm* ausgeführt wird, so hängt der Verlauf der Reaktion

von den Mengen an Bromwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff ab. Infolgedessen schwankt die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen 592 und 59,2 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ für 10 *ccm*; man kann daher mit dieser Reaktion 1 *g* $Pb^{\cdot\cdot}$ in etwa 17000—170000 *ccm* nachweisen.

2. Dieselbe Reaktion kann auch in folgender Weise durchgeführt werden: Die zu prüfende Lösung oder Substanz wird in einer kleinen Porzellanschale (mit rundem Boden) mit Bromwasserstoffsäurelösung versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft; dann wird der Rückstand mit Bromwasserstoffsäurelösung befeuchtet und mit Schwefelwasserstoffwasser tropfenweise geprüft. Es entstehen bei Gegenwart von Blei rote bis gelbe Flecken. Auf diese Weise können mit Sicherheit 8—12 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ nachgewiesen werden. Der Vorzug dieser Arbeitsweise besteht nicht nur darin, daß sie viel charakteristischer und empfindlicher ist, sondern daß sie auch für Lösungen von Bleinitrat, Bleichlorid und Bleiacetat und für die schwerlöslichen Verbindungen Bleisulfat und Bleisulfid anwendbar ist.

3. Wird Filtrierpapier mit der zu prüfenden Lösung und mit Bromwasserstoffsäurelösung befeuchtet und mit Schwefelwasserstoffwasser tropfenweise geprüft, so entstehen bei Gegenwart von Blei-Kationen rote bis gelbe Flecken. Auf diese Weise können 3—9 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ nachgewiesen werden. Dieses Verfahren ist zur Prüfung auf Bleisulfat und Bleisulfid nicht anwendbar.

4. Es wurde der Einfluß verschiedener Kationen auf den Verlauf dieser Reaktion untersucht; dabei ergab sich folgendes:

a) Der Nachweis von Blei-Kationen ist in Gegenwart von Silber-Kationen möglich. Führt man dabei die Versuche in Reagensgläsern aus, so können 592—296 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ in 10 *ccm* nachgewiesen werden; wenn die Versuche in Porzellanschalen ausgeführt werden, so ist der Nachweis von 59—29 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ möglich.

b) In Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ können Blei-Kationen nicht nachgewiesen werden.

c) In Gegenwart von $Sn^{\cdot\cdot}$ ist der Nachweis von Blei-Kationen ebenfalls unmöglich. Wenn aber die Stanno-Kationen zu Stanni-Kationen oxydiert werden, so ist nunmehr der Nachweis von Blei-Kationen möglich. Es ist am zweckmäßigsten, die Oxydation mit Bromwasser auszuführen. In Reagensgläsern können 177 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ und in Porzellanschalen 17,7 γ $Pb^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von 0,0053 *g* Zinn nachgewiesen werden.

d) Die Gegenwart der Kationen $Zn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ beeinflußt die Reaktion nicht.

II. Die Eigenschaften des Bleisulfobromids [$(PbBr)_2S$] können auch zum Nachweis von Sulfid-Anionen (S'') benutzt werden. Bei Durchführung der Versuche in Reagensgläsern können, je nach der Menge der

angewendeten Bromwasserstoffsäurelösung, 5—7,16 γ S″ in 10 *ccm* nachgewiesen werden.

In Reagensgläsern und auf mit Bleinitrat und Bromwasserstoffsäure befeuchtetem Filtrierpapier (vgl. Seite 320) können 4,00—2,4 γ S″ nachgewiesen werden.

Die Beobachtungen müssen bei allen diesen Versuchen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen vorgenommen werden.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann. A. Schleicher.

Potentiometrische p_H-Bestimmung. *Allgemeine Meßtechnik: Schaltungen.* W. M. Bright und E. L. Miller[1]) beschreiben die in Abb. 20 dargestellte Salzbrücke für elektrometrische Messungen, deren wesentlichen Vorteil die Verfasser in den hier angewendeten offenen Flüssigkeitsverbindungen erblicken. Störende Diffusionseffekte sollen selbst bei längerem Einschalten der Brücke in die Meßkette nicht zu befürchten sein. Die aus der Abbildung ersichtlichen Röhrenteile besitzen einen Durchmesser von 0,5 *cm*, das Gefäß B wird durch Abschneiden eines (Pyrex-)Reagensglases hergestellt. An Stelle des Schliffstopfens D, der zur Fixierung der in der Röhre E befindlichen Flüssigkeitssäule dient, kann auch ein Schlauchstück mit Klammer verwendet werden. *Handhabung des Hebers:* Nach dem Füllen des Gefäßes B mit der vorgesehenen Salzlösung wird der zur Ableitung der Bezugselektrode gehörige Hahn A geschlossen und der Gummistopfen C auf das Gefäß B aufgesetzt. Hierdurch füllt sich der Heber bis E mit Flüssigkeit, deren Überschuß zunächst durch den unteren Hahn austritt. Bei offenem Hahn F wird nun die Flüssigkeit in das Vertikalrohr hochgesaugt, alsdann wird F geschlossen und der Stöpsel bei D aufgesetzt. Der Heber kann ohne Rücksicht auf die Niveauverhältnisse der anderen Flüssigkeiten der Kette Verwendung finden.

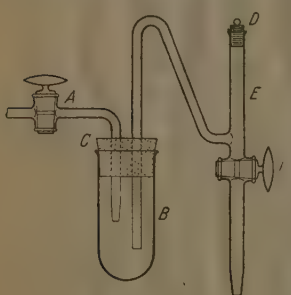

Abb. 20.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 346 (1937).

Eine andere neuartige Kaliumchloridbrücke zur Verbindung eines Elektrolyten mit der Kalomelelektrode stellen C. E. ZoBell und S. C. Rittenberg[1]) mit Hilfe dünner, mit Salzsäure und Wasser ausgewaschener und ausgeglühter Asbestfäden her, die zum Abschluß des Heberrohrs als kurze Stücke nach Art eines Platindrahtes eingeschmolzen werden. Der herausragende Teil eines solchen Asbestfadens gewährleistet beim Eintauchen in den Elektrolyten einen ausgezeichneten Stromkontakt und läßt nur sehr wenig Kaliumchloridlösung aus dem Heber austreten. ZoBell und Rittenberg empfehlen besonders die in Abb. 21

Abb. 21.

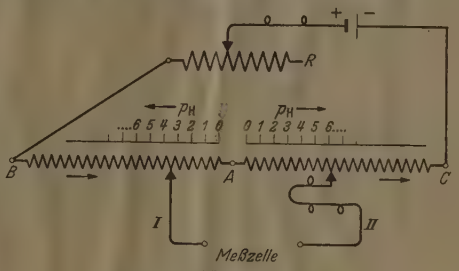

Abb 22a.

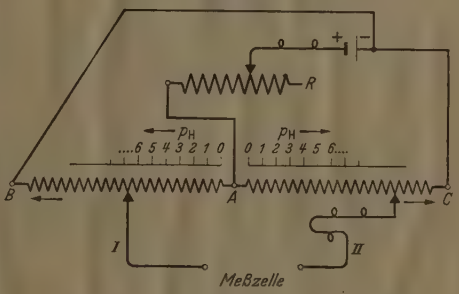

Abb. 22b.

wiedergegebene Ausführung, bei der ein Seitenarm (B) als Kalomelelektrode ausgebildet ist, wie dies aus der Abbildung hervorgeht. Die Füllung der beiden Schenkel A und B mit Quecksilber und Kalomel bzw. der Kaliumchloridlösung erfolgt von C aus mittels geeigneter Capillartrichter. (Der Schenkel A darf ohne Bedenken auch sehr eng gehalten sein. Die Verfasser verwenden für Sonderzwecke mit gutem Erfolg Rohre von nur 0,2 *mm* Durchmesser bei 400 *mm* Länge.)

Ein Kompensationspotentiometer von P. Wulff[2]), das speziell für die p_H-Bestimmung, und zwar mittels beliebiger Ketten, gedacht ist, weist als Besonderheit eine Schaltung auf, die es ermöglicht, für alle Elektroden ein und dieselbe p_H-Skala anzuwenden (Abb. 22a und b).

[1]) Science **86**, 502 (1937). — [2]) D.R.P. 662516.

Dies wurde in der folgenden Weise erreicht: Bekanntlich lautet die Beziehung zwischen dem Säuregrad (ausgedrückt durch den p_H-Wert) einer Lösung und der Spannung E der Elektrodenkette bei 18°: $p_H = k - E/57{,}7$. (Die auf der rechten Seite der Formel stehende Größe k kann hierbei entweder positiv oder negativ sein.) Der Potentialgefällsdraht ist bei A halbiert; der Widerstand der beiden Hälften AB bzw. AC ist genau gleich. Legt man, wie die beiden Schaltskizzen erkennen lassen, den einen Pol der zu messenden Kette (I) gegen die linke Hälfte der Gefällsstrecke, und zwar von A aus um denjenigen Potential-(bzw. den entsprechenden p_H-Wert-) Abstand, der der jeweiligen Konstante k der obigen Formel entspricht, so zeigt Pol II der Kette auf der rechten Hälfte des Gefällsdrahtes, unabhängig von der Art der Elektroden, den gesuchten p_H-Wert an. Voraussetzung ist, daß mittels des Potentiometers R die Gegenspannung so gewählt wird, daß einer p_H-Einheit der beiden Skalen ein Spannungsgefälle von genau 57,7 mVolt (bei 18°) entspricht. Oben wurde bereits erwähnt, daß je nach der Art der Elektrode die Größe k positiv oder negativ sein kann. Im ersteren Fall (Beispiel: Chinhydron-, Glaselektrode) ist es erforderlich, die beiden Gefällsdrahthälften parallel, im letzteren Falle (Wasserstoff-, Antimonelektrode) sie hintereinander zu schalten. Die Abbildungen 22a und b dürften die Verhältnisse hinreichend veranschaulichen.

O. Lazar und A. H. Meyling[1]) bedienen sich zur p_H-Bestimmung des folgenden Prinzips: Die zu prüfende Lösung und eine definierte Pufferlösung werden mittels einer Kaliumchloridbrücke als Chinhydronelektroden gegeneinander geschaltet. Die Pufferlösung wird so lange mit eingestellter Säure oder Lauge versetzt, bis zwischen beiden Elektroden Stromlosigkeit herrscht, zu deren Erkennung sich die Verfasser eines Capillarelektrometers bedienen. Der p_H-Wert der Pufferlösung an diesem Punkt wird aus Tabellen entnommen. Das Verfahren stellt die Übertragung eines auch colorimetrisch anwendbaren Prinzips[2]) auf die potentiometrische Meßtechnik dar.

Ein Verfahren der p_H-Messung mittels einer Potentiometerbrücke für Wechselstrom ist Gegenstand eines Patentes von E. G. Voiret[3]). Es findet ein mechanischer Vibrator Verwendung, der mit einem Röhrenverstärker verbunden ist. Der Vibrator kann aus einer einfachen elastischen Feder bestehen, die bei Niederfrequenz lediglich mit der Hand in Schwingung gebracht wird. Der Berichterstatter muß im übrigen auf die ihm nicht zur Verfügung stehende französische Originalpatentschrift verweisen.

Y. Kauko und A. Airola[4]) wenden als neuartige Bezugslösung für p_H-Messungen eine 10^{-4} m-Natriumcarbonatlösung an, die mit

[1]) Journ. South Afric. Chem. Inst. **21**, 3 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 359 (1938). — [2]) Dr. N. Gerbers Co.m.b.H.; vgl. diese Ztschrft. **116**, 340 (1939). — [3]) FP 830718; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3129 (1938). — [4]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **178**, 437 (1937); Suomen Kemistilehti **9**, B. 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3677 (1937). Ferner A. Airola, Suomen Kemistilehti **10**, A. 19 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2560 (1937).

100%igem Kohlendioxyd gesättigt ist. Wesentlich ist die kleine ionale Konzentration der Bezugslösung, infolge deren Diffusionspotentiale entweder zu vernachlässigen oder sicher zu berechnen sind. Die Säurestufe der Bezugslösung bestimmen die Verfasser durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette mit ebenfalls geringem Diffusionspotential (wobei zur Berechnung die Theorie von P. Debye und E. Hückel[1]) zugrunde gelegt wird). Es wird für die genannte Bezugslösung gefunden:

	38°	25°	0°
p_H ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials .	4,237	4,181	4,038
p_H mit Berücksichtigung des Diffusionspotentials .	4,225	4,169	4,027

Die Verfasser messen anschließend mit Hilfe ihrer Bezugslösung in der Kette

Chinhydron | 10^{-4} m-$NaHCO_3$-Lösung, 100%iges Kohlendioxyd, 760 *mm* | gesättigte KCl-Lösung | Veibel-Lösung | Chinhydron

die Wasserstoff-Ionen-Aktivität der Veibelschen Lösung (0,01 n-Salzsäure; 0,09 n-Kaliumchloridlösung), deren Absolutwert trotz guter Übereinstimmung zwischen den Werten verschiedener Autoren wegen der Unsicherheit des Wertes für das Diffussionspotential unsicher sein muß. Trotz dieser Unsicherheit des Diffusionspotentials lassen bestimmte Meßergebnisse immerhin den Schluß zu, daß die obigen p_H-Werte der Bicarbonat-Bezugslösung von Kauko-Airola richtig sind. Weitere Einzelheiten theoretischer und meßtechnischer Art sind im Original einzusehen.

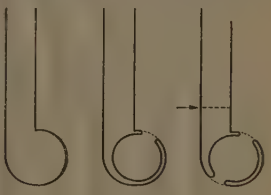

Abb. 23.

Potentialmessungen mit Flüssigkeitsbrücke zwischen den Elektrodenräumen erfahren infolge von Diffusionspotentialen vielfach eine nicht unbeträchtliche Beeinflussung. Zur Ausschaltung dieser Brückenpotentiale bei p_H-Bestimmungen schlägt W. J. Harmer[2]) ein Verfahren unter Anwendung der Chlorsilberelektrode vor, bezüglich dessen ebenfalls auf die Originalarbeit verwiesen werden muß.

Elektroden. A. E. Cameron[3]) beschreibt die Herstellung der in Abb. 23c im Schnitt dargestellten empfindlichen und widerstandsfähigen Form einer Glaselektrode. Aus Corningglas 015 von 1 *cm* Durchmesser wird eine ziemlich dickwandige Kugel von etwa 2 *cm* Durchmesser geblasen, und zwar, wie dies Abb. 23a zeigt, in einem Winkel von 45° zur Achse des Rohres. Die in Abb. 23b punktiert gezeichnete Stelle wird mit ganz spitzer Flamme erhitzt und die Glaswand durch Saugen, zweckmäßig mittels eines angesetzten Gummischlauches, zu einer zweiten Kugel nach innen eingestülpt (Abb. 23b). Nach kurzem Abkühlen erhitzt man die der oberen Öffnung genau gegenüberliegende Stelle mit einer winzigen Flamme (geeignet ist eine solche von etwa 1 *cm* Höhe, wie sie aus einem

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **65**, 318 (1924/25). — [2]) Trans. electrochem. Soc. **72**, 19 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4072 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 436 (1937).

capillar ausgezogenen Rohr als Brenner erhalten wird), saugt, bis die äußere Kugelwand an dieser Stelle die innere Kugel berührt und mit dieser gemeinsam eine dünne Membran bildet. Endlich wird ohne weiteres Saugen die Flamme auf die Mitte dieser Membran gerichtet. Das Glas schmilzt durch, und es entsteht eine Öffnung ins Innere. Die Elektrode wird bis zu der durch den Pfeil bezeichneten Stelle mit Pufferlösung gefüllt und bis zu der gleichen Höhe in die Meßlösung eingetaucht. Bei der Herstellung ist besonders darauf zu achten, daß die Glasmembran nicht zu dünn ausfällt, worauf z. B. das Auftreten farbiger Stellen hindeutet. Es lassen sich leicht Widerstandswerte von 1—10 Megohm erzielen. Für Flüssigkeiten von höherer Viscosität ist diese Elektrodenform allerdings weniger geeignet.

Erwähnt sei ein Patentanspruch von K. Schwabe[1]) auf eine Glaselektrode in Hohlkörperform, die nur teilweise in die zu untersuchende Lösung eintaucht, während der herausragende Teil der Außenfläche zur Vermeidung der Alkaliabgabe mit stets neuer Lösung berieselt wird. Die Elektrode ist bereits in einer früheren Veröffentlichung Schwabes beschrieben worden, auf die hier verwiesen sei[2]).

G. Parsy[3]) ersetzt die innere Flüssigkeit einer Glaselektrode durch eine dünne, spiegelähnliche Schicht aus metallischem Silber. Die Elektrode soll eine größere Stabilität als bei Flüssigkeitsfüllung besitzen. Vergleichsmessungen mit der Wasserstoffelektrode im p_H-Gebiet 2—6 lassen allerdings Abweichungen von 0,08 bis zu 0,35 p_H-Einheiten erkennen.

Auch P. A. Krjukow und A. A. Krjukow[4]) schlagen zur Erhöhung der Bruchfestigkeit vor, die Elektrodenkugel innen mit einem Metallspiegel zu überziehen, wobei jedoch hier an Stelle des Silbers leicht schmelzende Legierungen, wie Woodsches Metall oder eine Legierung aus 4 Teilen Wismut, 4 Teilen Zinn, 3 Teilen Blei und 1 Teil Cadmium Verwendung finden. Die Metallschicht erhält einen Überzug aus Ceresin.

Ein Patent auf ähnliche Glaselektroden mit innerer Metallschicht haben H. Bender und D. J. Pye[5]) erworben. Die Elektrode besteht aus einer Glasröhre mit einer Kugel von so extrem geringer Wandstärke, daß sie nach Angabe der Patentschrift als „ionendurchlässig" zu bezeichnen ist. Der metallische Belag, an den der Verbindungsdraht zum Meßinstrument angeschlossen ist, besteht beispielsweise aus Silber. Wesentlich ist, daß die Elektrodenkugel zur Erhöhung ihrer Festigkeit außerdem noch mit einem Material gefüllt ist, das den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie das Glas besitzt. Als solches eignen sich mit Dibutylphthalat gemischte Wachse, plastisch gemachte Harze, Amalgame und gewisse Gele.

---

[1]) D.R.P. 643624; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 636 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 147 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 96 (1937/38). — [3]) Cuir techn. **26**, 152 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1621 (1937). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 619 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1007 (1939). [5]) A.P. 2117596; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1095 (1938).

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über Glaselektroden beschäftigt sich M. J. Dallemagne[1]) mit den verschiedenen Kennwerten der Elektrode und ihrer Temperaturabhängigkeit.

a) *Das Asymmetriepotential oder Nullpotential* π_{As}, das vom Elektrodenkörper selbst, bzw. der Ungleichartigkeit der Eigenschaften der inneren und äußeren Membranoberfläche herrührt, ist nach G. Haugaard[2]) gemäß der Gleichung

$$\pi_{As} = p_H (\alpha_i - \alpha_y) + \text{Konst},$$

in der α_i dem Kennwert RT/F für die innere, α_y dem Kennwert RT/F für die äußere Membranfläche entspricht, eine lineare Funktion der Elektrode. Sein Wert hängt ab: 1. von der Dicke der Membran (die höchsten Asymmetriepotentiale treten bei dicken Membranen auf); dementsprechend 2. auch vom Widerstand der Glasmembran; 3. vom p_H-Wert der Außenflüssigkeit. Es werden Messungen von H. Kahler und F. De Eds[3]) angeführt, nach denen der Wert π_{As} einer Elektrode beim p_H-Wert 4 zu 10, beim p_H-Wert 8 zu 36 mVolt gefunden wurde. Von Einfluß ist 4. die Temperatur, und zwar, da Temperaturanstieg eine Verringerung des Widerstands bedingt, in dem Sinne, daß das Nullpotential mit steigender Temperatur abnimmt; endlich auch 5. Alter und Vorbehandlung der Elektrode. Der Verfasser bestätigt die Angaben von Phyllis M. T. Kerridge[4]), daß nach mehrstündiger Behandlung mit Chromschwefelsäure, darauf mit Wasserdampf (2 Stdn.) und 24stündigem Stehen in destilliertem Wasser im Verlauf weniger Tage ein Asymmetriepotential von nahezu Null erreicht wird, das von der Temperatur und dem p_H-Wert der Meßflüssigkeit unabhängig ist. Nach mehrtägigem Arbeiten mit einer solchen Nullelektrode kann diese zwar wieder ein Asymmetriepotential von einigen mVolt erreichen, jedoch genügt im allgemeinen eine zweistündige Reinigung mit Chromschwefelsäure, um den Wert von π_{As} auf Null zurückzuführen.

b) *Die Eichgerade mVolt/p_H* zeigt gegenüber der entsprechenden Geraden der Wasserstoffelektrode gewisse Abweichungen im Proportionalitätsfaktor α (der durch die Beziehung $\Delta p_H = \frac{\Delta \varepsilon}{\alpha}$ definiert ist und für die Wasserstoffelektrode, bei 18°, bekanntlich 57,7 beträgt). Dies macht für jede Glaselektrode eine genaue Bestimmung ihres besonderen α-Wertes erforderlich. Lediglich bei sehr dünnwandigen Elektroden mit dem Asymmetriepotential 0 sind die idealen Verhältnisse der Potentialabhängigkeit nahezu verwirklicht. Der Wert von α, der zu Beginn meist über dem theoretischen Wert liegt, sinkt innerhalb 10 Tagen rasch, dann immer langsamer ab, um nach 3 oder 4 Wochen vollkommen konstant zu werden. Jedoch ist auch dann noch eine regelmäßige Nachprüfung erforderlich, da der Wert α und damit das Potential einer Elektrode sich jederzeit aus äußeren Gründen, z. B. durch Verschmutzung, ändern kann. Die Originalarbeit enthält Belegzahlen und weitere Einzelheiten.

[1]) Biochem. Ztschrft. **291**, 159 (1937). — [2]) Biochem. Ztschrft. **274**, 231 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2998 (1931); vgl. diese Ztschrft. **89**, 291 (1932). — [4]) Biochemical Journ. **19**, 611 (1925); Journ. sci. Instrum. **3**, 404 (1926); vgl. diese Ztschrft. **80**, 208 (1930).

c) *Die Eichgerade mVolt/T.* Der Einfluß der Temperatur auf die Glaselektrode äußert sich in einer Veränderung 1. des Membranwiderstandes, 2. des Asymmetriepotentials, 3. des eigentlichen p_H-abhängigen Meßpotentials. Auf Grund seiner Messungen, bezüglich deren Einzelheiten wieder auf die Originalarbeit verwiesen sei, gelangt der Verfasser zu der folgenden Feststellung: Die Potentialwerte für die verschiedenen Temperaturen bilden eine Gerade, deren Neigungswinkel gegen die theoretische Potentialgerade für jede Membran einen charakteristischen Wert darstellt. Er ist zwischen den p_H-Werten 1 und 8 von der Acidität und von der chemischen Natur der verwendeten Pufferlösung unabhängig. Die in Abb. 24 wiedergegebene Geradenschar für mehrere Elektroden (mit 2—6 bezeichnet; vergleichsweise ist die theoretische Gerade E_h gestrichelt eingetragen) soll dieses Ergebnis näher veranschaulichen.

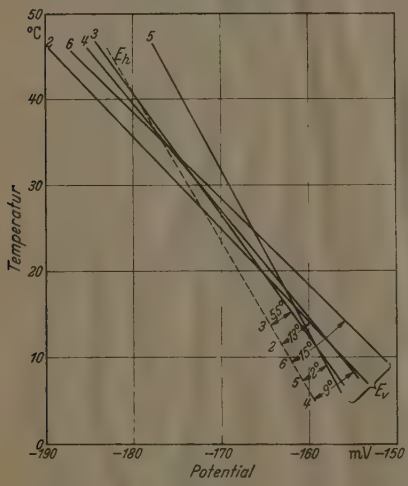

Abb. 24.

Für die praktische Anwendung der Glaselektrode ergibt sich zusammengefaßt die Notwendigkeit, die drei Kenngrößen π_{As}, mVolt/p_H und mVolt/T in bestimmten Zeitabständen nachzuprüfen. Dies gilt in besonderem Maße für die ersten 15 Tage nach dem Erblasen der Elektrode, in denen das Glas noch keinen stabilen Zustand erreicht hat. Ebenso ist es nicht angängig, Glaselektroden ohne weiteres in Verbindung mit Potentiometern zu benutzen, die nach der theoretischen Gleichung geeicht sind.

Im Rahmen von Temperaturstudien über den Fehler der Glaselektroden bestimmen M. Dole und B. Z. Wiener[1]) als Fehler Δ F der Glaselektrode den Unterschied zwischen dem gemessenen Elektrodenpotential und demjenigen, das die Elektrode als Wasserstoffelektrode annehmen müßte, und zwar in wäßrigen Lösungen von Lithium- und Natriumsalzen in einem ausgedehnten p_H-Bereich bei den Temperaturen 10 und 50°. Die Ergebnisse werden mit den bei 25° gefundenen verglichen. In alkalischem Medium wird Δ F mit steigender Temperatur größer, in saurem Medium ist Δ F dagegen kaum temperaturabhängig. Die experimentellen Befunde decken sich mit bestimmten theoretischen Vorstellungen des einen Verfassers (Dole).

[1]) Trans. electrochem. Soc. 72, 2 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3288 (1937).

Zu einigen Fehlermöglichkeiten der Glaselektrode äußern sich auch J. L. Gabbard und M. Dole[1]). Die Abweichung der gemessenen von den zu erwartenden Potentialen steigt nach diesen Verfassern bei 30° mit der (zwischen 0,1 und 1,0 n variierten) Natrium-Ionen-Konzentration und außerdem stark mit dem p_H-Wert an. Die von W. C. Gardiner und H. L. Sanders[2]) für eine 0,2 n-Lösung angegebenen Effekte werden als zu hoch angesehen. — Dieselbe Arbeit berichtet über eine Nachprüfung der von S. I. Ssokolow und A. H. Passynski[3]) vertretenen Ansicht, daß zur Herstellung von Glaselektroden lithiumhaltiges Glas den Natrongläsern vorzuziehen sei. Gabbard und Dole finden diese Ansicht nicht bestätigt; sie stellen im Gegenteil fest, daß Lithiumglaselektroden einen sehr hohen Widerstand besitzen, instabile und verhältnismäßig hohe unsymmetrische Potentiale aufweisen und selbst im sauren und neutralen Gebiet auf p_H-Änderungen nicht ganz genau ansprechen.

E. S. Amis und J. L. Gabbard[4]) stellen mittels eines empfindlichen Röhrengerätes Vergleichsmessungen mit der Wasserstoff-, der Chinhydron- und der Glaselektrode in gepufferten und ungepufferten, magnesiumsulfathaltigen Lösungen an. Die Anwesenheit der $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen (bis zu Konzentrationen von 2 Mol/l) beeinflußt das Potential der Glaselektrode nicht, so daß die letztere zur Bestimmung des „Salzfehlers" der Chinhydronelektrode, der in nicht oder schwach gepufferter Lösung auftritt, geeignet erscheint. Der Betrag dieses Salzfehlers hängt vom p_H-Wert der Lösung und vom Grad der Pufferung ab. Höheren p_H-Werten entsprechen größere Salzfehler. Unterhalb des p_H-Wertes 4,15 zeigt in gepufferter Lösung auch die Chinhydronelektrode keine Abweichung. Für reine Magnesiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration, die mittels verdünnter Salzsäure auf den p_H-Wert 4,30 gebracht werden, geben die Verfasser die folgenden Beträge an:

Konzentration	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0 molar
Salzfehler der Chinhydronelektrode in mVolt	0,1	1,0	2,4	3,4 (2,6)*	4,7 (3,5)*
	0,1	1,0	2,2	3,8 (3,0)*	5,1 (3,9)*

* korrigiert nach einer Gleichung von M. Dole[5]).

Die Befunde werden von theoretischen Gesichtspunkten aus näher erörtert.

Über die Anwendung der Glaselektrode zur p_H-Bestimmung in alkalischen Lösungen berichten J. Powney und D. O. Jordan[6]). Oberhalb der p_H-Werte 9—10 werden bereits merkliche Abweichungen der Potentialwerte gegenüber den theoretisch zu erwartenden und mittels der Wasserstoffelektrode gemessenen Zahlen beobachtet. Die Befunde decken

---

[1]) Trans. electrochem. Soc. **72**, 18 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1315 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 274 (1937); vgl. diese Ztschrft. **111**, 98 (1937/38). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **160**, 366 (1932); vgl. diese Ztschrft. **90**, 279 (1932). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 557 (1937). — Hierzu siehe auch F. Hovorka und W. C. Dearing, Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 446 (1935); vgl. diese Ztschrft. **111**, 102 (1937/38). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3095 (1932). — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 133 T (1937).

sich mit entsprechenden Angaben von M. Dole[1]) und anderen Autoren. Die Abweichungen hängen vom p_H-Wert, von der Temperatur und, Anschauungen Doles entsprechend, auch von der Kationen-Konzentration (in den vorliegenden Untersuchungen: der Natrium-Ionen-Konzentration) der Lösung ab. Als Beispiel ist in Abb. 25 eine Kurvenschar verschiedener Natrium-Ionen-Konzentration bei 22° wiedergegeben. Mit steigender Temperatur[2]) nehmen die Abweichungen zu, der allgemeine Charakter des Kurvenbildes bleibt erhalten. Als empirische Formel für die Abweichung Δ zwischen gemessenem und tatsächlichem p_H-Wert stellen die Verfasser die Gleichung

$$\log \Delta = A.p_H' + 0{,}46 \log n - C$$

auf, in der A und C temperaturabhängige Konstanten, p_H' den theoretischen p_H-Wert und n die Natrium-Ionen-Konzentration bedeuten. Die Werte von A und C bei 22°, 40°, 60° und 80° betragen 0,540, 0,355, 0,340, 0,340 bzw. 6,05, 3,55, 3,33, 3,28. Auch diese Korrektionsgleichung steht mit den theoretischen Annahmen Doles im Einklang, wie in der Originalarbeit ausführlich dargelegt wird. Δ ist bei ein und derselben Glassorte vom Asymmetriepotential der einzelnen Elektrode unabhängig. — Die Verfasser bedienen sich ihrer Ergebnisse zur praktischen Bestimmung der p_H-Werte verschiedener alkalischer Lösungen (tert. Natriumphosphat, Natriumperborat und anderer).

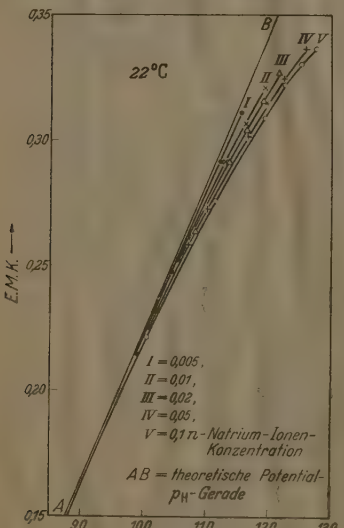

Abb. 25.

Der eine Verfasser, D. O. Jordan[3]), mißt weiterhin die Abweichung Δ in alkalischen Lösungen, die Lithium-, Kalium-, Calcium-, Strontium- bzw. Barium-Ionen enthalten.

W. S. Finkelstein und I. S. Tartakowski[4]) verwenden als Wasserstoffelektrode ein „geschwärztes" (d. h. platiniertes) Platinblättchen von 2 *qcm* Fläche, das elektrolytisch mit Wasserstoff gesättigt wird[5]) und das alsdann in Verbindung mit einer Kalomel-Bezugselektrode und einem Galvanometer als Nullinstrument bei schnellem Messen in normaler Kompensationsschaltung brauchbare p_H-Werte liefern soll. Die

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 620 (1931). — [2]) Meßwerte bei 22°, 40° und 80°. — [3]) Trans. Faraday Soc. **34**, 1305 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 603 (1939). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1417 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3629 (1937). — [5]) Eine analoge sauerstoffbeladene Elektrode haben J. A. V. Butler und G. Armstrong angegeben: Trans. Faraday Soc. **29**, 862 (1933); vgl. diese Ztschrft. **99**, 283 (1934).

mit 0,02 p_H (= 1 mVolt) angegebene Genauigkeit erscheint dem Berichterstatter, zum mindesten als Regelfall, zweifelhaft.

Grundsätzliches; Theorie. Der Einfluß von Diffusionseffekten bei Potentialmessungen läßt sich vielfach nur annähernd abschätzen. Bei p_H-Bestimmungen mittels der Wasserstoffelektrode erscheint D. I. Hitchcock und Alice C. Taylor[1]) die Ausschaltung dieser Fehlerquelle besonders dann geboten, wenn die Potentialmessung zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten dienen soll. Die Verfasser verfahren zu diesem Zweck nach dem im folgenden nur kurz skizzierten Prinzip: Mittels der Kette

$$H_2 \mid H^{\cdot} \mid KCl \text{ gesättigt} \mid HgCl \mid Hg$$

werden genau definierte Acetat-, Phosphat-, Borat- und Glykolatpufferlösungen bei den Konzentrationen 0,01, 0,02, 0,03 .... 0,1 n bestimmt. Die zu Geraden oder schwach gekrümmten Kurven aneinandergereihten Meßpunkte erlauben eine zuverlässige Extrapolation auf die Konzentration 0, für die die Aktivitätskoeffizienten den Wert 1 annehmen. Hingegen dürfen einige der im Schrifttum angegebenen thermodynamischen Dissoziationskonstanten der vorerwähnten Puffersäuren [p_K der Essigsäure bei 25°: 4,756[2]); p_{K_2} der Phosphorsäure: 7,206[3]); p_K der Borsäure: 9,237[4]); p_K der Glykolsäure: 3,831[5])] als so genau bekannt gelten, daß aus ihnen unter Benutzung der, wie oben angegeben, auf 0 extrapolierten Meßpotentiale das Potential der Bezugselektrode der Kette gegen die Normalwasserstoffelektrode, E_0, berechnet werden kann. (Bezüglich der näheren Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.) Ein so festgelegter Wert E_0 ist dann, wie als wesentlich betont wird, samt allen mit derselben Elektrode gemessenen Potentialwerten unmittelbar an die Reihe der Dissoziationskonstanten selbst angeschlossen. Es ist infolgedessen speziell als Bezugsbasis für die potentiometrische Bestimmung weiterer Dissoziationskonstanten schwacher Säuren aus Puffergemischen geeignet (wobei mit Rücksicht auf die Auswahl der Eichpufferlösungen lediglich die Einschränkung gilt, daß die p_K-Werte der betreffenden Säuren zwischen 4 und 9 liegen). — Die Verfasser teilen abschließend eine Reihe von p_H-Werten gut reproduzierbarer bekannter Standardlösungen mit, und zwar im Vergleich zu den von anderen Autoren und auf anderer Grundlage bestimmten Zahlen. Die Ergebnisse werden im einzelnen erörtert.

Einen Versuch, die Kinetik der Vorgänge an der Chinhydronelektrode aufzuklären, haben R. Rosenthal, A. E. Lorch und L. P. Hammett[6]) unternommen. Als Grundlage hierfür ermitteln die Verfasser die Oxydierbarkeit und Reduzierbarkeit des Chinhydrons, im besonderen unter der katalytischen Wirkung verschiedener Edelmetalle

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1812 (1937). — D. I. Hitchcock, Trans. electrochem. Soc. **72**, 10 (1937); durch Chem. Abstr. **31**, 7727 (1937). — [2]) H. S. Harned und R. W. Ehlers, Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1350 (1932). — [3]) L. F. Nims, Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1946 (1933). — [4]) B. B. Owen, Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1695 (1934). — [5]) L. F. Nims, Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 987 (1936). [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1795 (1937).

(Pt, Au, Pd, Hg) und in Abhängigkeit mehrerer anderer Faktoren, wie Konzentration der Lösung an Chinon, Hydrochinon und Chinhydron, der Säurestufe usw. Die Effekte werden zahlenmäßig mittels Stromstärkemessungen festgelegt. Die zahlreichen — vielfach physikalischen — Einzelheiten wiederzugeben, übersteigt den Rahmen dieses Berichtes. Ein Gleiches gilt bezüglich der verwendeten Spezialapparatur, von der nur erwähnt sei, daß sie starkes Rühren bei gleichzeitigem Ausschluß von Sauerstoff gestattet. Ein geschlossenes eindeutiges Bild konnte aus dem Beobachtungsmaterial nicht gewonnen werden. Die Verfasser gelangen zu dem Schluß, daß der Reaktionsmechanismus recht verwickelt ist und daß es sich um eine Überlagerung mehrerer Teilvorgänge handelt.

R. Klockmann.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse[1]). Nachstehend sollen die Fortschritte der Spektralanalyse weniger nach dem Gesichtspunkt der methodischen Entwicklung, wie dies in den letzten Berichten geschah, als mehr im Hinblick auf die einzelnen Elemente dargestellt werden. Eine scharfe Trennung nach den beiden Gesichtspunkten ist nicht möglich, da die methodische Entwicklung stets an bestimmten praktischen Fällen erfolgt und eine allgemein anwendbare Methode noch nicht existiert.

Wasserstoff und Edelgase. Fr. Klauer[2]) untersucht die Nachweisbarkeit von Wasserstoff in Helium und Argon sowie umgekehrt die der beiden Edelgase in Wasserstoff und findet, daß für die quantitative Spektralanalyse von Gasen die Anregung in der Hochfrequenzglimmentladung wegen ihrer großen Empfindlichkeit geeignet ist. So läßt sich der Nachweis der einzelnen Gase bis zu etwa 1% herab durchführen. Nach seinen Untersuchungen ist die Empfindlichkeit für Wasserstoff nicht so hoch, wie sie von anderer Seite (s. u.) angegeben worden ist, und er vermutet, daß bei diesen Autoren eine Störung durch Kohlenwasserstoffe vorgelegen habe. Die vom Verfasser gefundenen Grenzkonzentrationen betragen für Helium in Wasserstoff bei niederfrequenter Wechselspannung und 0,1 *mm* Druck 2,5%, bei Hochfrequenzentladung und 0,2 *mm* Druck 0,8%. Für Wasserstoff in Helium beträgt der Wert unter denselben Bedingungen 0,07%, für Wasserstoff in Argon bei derselben Entladungsform und bei 0,1 *mm* Druck 0,5% und für Argon in Wasserstoff bei 0,4 *mm* Druck 1%.

Gerade die Gase zeigen deutliche Unterschiede in den Anregungsbedingungen. So leuchtet in einem Geißlerrohr mit einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Helium und Argon nur das Argon, und man muß schon zu fast reinem Helium greifen, um unter denselben Bedingungen auch dieses zum Leuchten zu bringen. Argon läßt sich neben Stickstoff durch gewöhnliche Hochfrequenzanregung nicht nachweisen; verwendet man aber die Glimmentladung, so gelingt, wie J. A. M. van Liempt und S. H. R. Visser[3]) zeigen, der Nachweis wohl. Sie verwenden bei ihren Untersuchungen Ar 4159 Å.

[1]) Fortsetzung; vgl. diese Ztschrft. **117**, 52 (1939); vgl. insbes. diese Ztschrft. **91**, 270 (1933). — [2]) Ann. der Phys. (5) **20**, 145 (1934). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1084 (1934).

Mit dem spektralanalytischen Nachweis von kleinsten Wasserstoff- und Neonmengen in Helium beschäftigen sich P. L. Günther und F. A. Paneth[1]). Es werden Gemische von Wasserstoff und Helium bekannter Zusammensetzung in der Capillare des McLeod-Manometers bei einem Druck von 2—4 *mm* Quecksilber durch elektrodenlose Hochfrequenzentladung zum Leuchten angeregt. Bei kleinen Gehalten an Wasserstoff wurde die Beziehung der Wasserstoffmenge zu der Zeit ermittelt, während der die Wasserstofflinien sichtbar waren; bei größeren Gehalten wurde das Intensitätsverhältnis geeigneter Wasserstoff- und Heliumlinien herangezogen, und zwar H_α 6563 zu He 6678 Å und H_β 4861 zu He 4922 Å. Die Versuche ergaben, daß in 10^{-7} *ccm* Helium noch 0,1% Wasserstoff, also 10^{-10} *ccm* Wasserstoff nachweisbar waren. In kleineren als dem angegebenen Volumen wird ein geringerer Wasserstoffgehalt durch Gasabgabe der Glaswände vorgetäuscht. Zur Bestimmung oder Abschätzung ihres Wasserstoffgehaltes wurde Bodenluft im Verhältnis 2000:1 mit Helium gemischt. Hierbei war nach obigem Verfahren keine Wasserstofflinie mehr sichtbar, sodaß der gesuchte Gehalt weniger als $2 \cdot 10^{-4}$% beträgt. Für den Neon-Nachweis wurden die Linien zwischen 6717 und 5852 Å benutzt. Durch Drucksteigerung bis auf 200 *mm* Quecksilber konnte die Linienintensität stark gesteigert werden. Es gelang, 0,002% Neon in 10^{-7} *ccm* Helium, d. h. $2 \cdot 10^{-12}$ *ccm* Neon, noch sicher nachzuweisen.

Mit Hilfe dieser Feststellungen konnte nun auch an die Frage herangetreten werden, ob beim Beschießen von sauerstoff-, fluor- und natriumhaltigen Stoffen mit α-Strahlen Neon als Zertrümmerungsprodukt auftritt. Der Nachweis war negativ, woraus zu schließen ist, daß die Zertrümmerungsausbeute kleiner als ein umgewandeltes Atom auf 10^5 α-Teilchen ist.

Gasgemische. Den Versuchen zur spektralanalytischen Bestimmung von einzelnen Gasen und von Gasgemischen, wie sie H. Lundegårdh und Bouchetal de la Roche[2]) ausgeführt haben, sind alsbald diejenigen von A. Gatterer[3]) gefolgt. Dieser leitet Gemenge von chemisch reinem Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd zu binären Mischungen verschiedener Stufen durch ein Entladungsrohr mit Aluminiumelektroden und betreibt dieses Rohr mittels eines Röntgeninduktors mit 50 mAmp. Das ausstrahlende Licht wird in Längssicht in einem Zweiprismenspektrographen mit etwa 6,5 Å je Millimeter bei 4000—5000 Å aufgenommen. Die verwendeten sechs binären Gemische waren gestuft nach Konzentrationen von 0, 2, 4, 10, 20, 50, 80, 90, 96 98 und 100%, der Druck im Geißlerrohr betrug etwa 1 *mm*. Die registrierend photometrisch ausgewerteten Platten zeigten ein additives Verhalten der Intensitäten. In Gemischen von Stickstoff und Kohlendioxyd zeigten sich bei 1—50% Kohlendioxyd starke Cyanbanden. Im Gemisch Wasserstoff plus Stickstoff herrscht das Viellinienspektrum des

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **173**, 401 (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **87**, 365, 366 (1932). — [3]) Physikal. Ztschrft. **33**, 64 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1659 (1932).

Wasserstoffmoleküls über das des Wasserstoffatoms vor, außerdem bildet sich Ammoniak.

J. Heyes[1]) verwendet für die Untersuchung von Gasgemischen den kondensierten Funken. Untersucht werden Gemische von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Helium. Es wird die untere Grenze der Nachweisbarkeit für Wasserstoff in Luft bei etwa 0,75%, für Wasserstoff in Stickstoff bei etwa 2%, dagegen für Stickstoff in Wasserstoff bei etwa 0,03% und endlich für Stickstoff in Sauerstoff bei etwa 0,05% gefunden. Bei hohen Kapazitäten im Sekundärkreis ist das Intensitätsverhältnis der Linien gegenüber kleinen Änderungen der Kapazität und der Selbstinduktion invariant. Die letzten Linien der einzelnen Gase werden festgelegt und die intensitätsgleichen Linien in Tabellen angegeben.

Alkalien und Erdalkalien. Über die Versuche von J. Heyes, von W. H. Jansen und J. Heyes und von diesen und C. Richter ist bereits in anderer Hinsicht berichtet worden[2]). Hier sei mitgeteilt, daß es sich um die Anwendung der von H. Lundegårdh entwickelten Methode auf die Mineralanalyse biologischer Lösungen und auf Mineralwasser (Neuenahrer Sprudel) handelt, und zwar im besonderen auf die Feststellung und Bestimmung von Li, Na, K und Ca. Es läßt sich Lithium bis zu 0,001 *mg* und Natrium bis zu 0,05 *mg/l* exakt bestimmen. Zur Bestimmung von Natrium in nativem Blutserum kann Lithiumchlorid als Leitsubstanz dienen; es müssen dazu die zu untersuchenden Sera auf $^1/_{100}$ ihrer Konzentration verdünnt werden, um den Zerstäubungsmechanismus nicht fehlerhaft zu beeinflussen. Zur Kaliumbestimmung im menschlichen Blutserum dienen $\lambda\lambda$ 7665 bis 7690 Å, für Calcium λ 4227 Å. Der maximale Fehler beträgt 8 bzw. 10%.

Auf das Prinzip der direkten photoelektrometrischen Bestimmung ist bereits früher verwiesen worden[3]). Heyes hat nun die Linien Li 617 mμ, Na 589 mμ, K 766 mμ, Rb 780 mμ und Cs 852 oder 894 mμ mittels eines Monochromators isoliert und ihre Intensität mit einer Cäsopress-Zelle direkt gemessen. Im Bereich linearer Abhängigkeit von Flammenintensität und Salzkonzentration betrug der Fehler im allgemeinen $\pm 5\%$. Auch mittels Schottscher Filtergläser (VG 1 und RG 5) wurden die Linien von Natrium und Kalium isoliert. Es wurden mit ihrer Hilfe aber nur dann richtige Ergebnisse erzielt, wenn die Menge des Zusatzsalzes kleiner war als die zu bestimmende Menge des anderen Salzes.

Die Ergebnisse seiner Untersuchungen hat A. K. Russanow[4]) in dieser Zeitschrift niedergelegt. Er behandelt die Elemente: Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Strontium, Barium und Thallium. Für die drei ersteren und für das letztere werden die Einflüsse störender fremder Elemente bestimmt. Einen spektralanalytisch wichtigen Beitrag zur Geochemie des Lithiums bringt W. Strock[5]), der unter Verwendung

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **172**, 95 (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 352, 353 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 348 (1938). — [4]) Diese Ztschrft. **98**, 335 (1934). — [5]) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-Phys. Kl. 1, 171 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4409 (1936).

des Lichtbogens gearbeitet hat. Seine Methode ist von E. Preuss[1]) zur Untersuchung der Tektite herangezogen worden. Verwendet wird Li 6707,86 Å, eine Linie, die im benutzten Spektrographen mit einer Dispersion von 35,5 Å/*mm* genügend isolierbar ist. Sie wird vom Perutz-Peromnia-Film genügend rotempfindlich aufgenommen. Zur Aufstellung von Eichkurven dienen a) Mischungen von Siliciumdioxyd mit Lithiumcarbonat, b) Mischungen mit 7% Li_2O enthaltendem Kunzit. Bemerkenswert ist eine 5—10fache Intensitätssteigerung der Lithiumlinie bei Zusatz von 50% Natriumchlorid, ja es genügt bereits der Alkaligehalt der Gesteine, um die Empfindlichkeit aufs höchste zu steigern. Es werden aber nicht die Absolutwerte der Intensität gemessen, vielmehr das Intensitätsverhältnis zur Strontiumlinie 6408,48; man setzt also Strontium zu, und zwar 5%. Die Methode gestattet eine Bestimmung der Lithiumgehalte von 3,5 bis 0,0001% Li_2O. Als Elektroden dienen lithiumfreie Kohlen mit Bohrung; die Ergebnisse werden aus je vier Aufnahmen gemittelt. Der Einfluß von Calciumcarbonat ist schwierig zu erfassen, so daß die Bestimmung von Lithium in Kalksteinen mit etwas freier Kieselsäure recht unsicher ist; es können nur untere Werte ermittelt werden. Sonst beträgt die Genauigkeit bei Lithiumgehalten von 0,01 bis 0,001% Li_2O $\pm$ 3%, bei Gehalten unter den letztgenannten liegt sie unter 20%. Die auf die unverdünnte Mineral- und Gesteinssubstanz bezogene, praktisch erzielte Genauigkeit beträgt $\pm$10%. Preuss hat 190 Analysen durchgeführt, und zwar an Gesteinen, Mineralien, Pflanzenaschen und Steinkohlen, deren Aufführung hier zu weit führt.

Wie bereits früher angedeutet[2]), kommen für das Kalium nicht nur spektrographische, sondern auch spektralcolorimetrische Verfahren in Anwendung. Nach W. Schuhknecht[3]) kommt die spektrographische Methode für Kaliumgehalte mittlerer Konzentration — 0,05% und mehr — als zuverlässig und rasch durchführbar in Betracht. Ergänzend sei bemerkt, daß das colorimetrische Verfahren bis zu 0,001% herab anwendbar ist, mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$5% arbeitet und zur Ausführung einer Bestimmung nur 2 Min. beansprucht. Auch gelangt man bei Mischungen von 0,01% K_2O und 1% Na_2O oder 0,2% CaO zu brauchbaren Ergebnissen. Ein flammenphotometrisches Verfahren gibt S. Goy[4]) an. Verwendet wird der Lundegårdhsche Zerstäuber und der Acetylen-Luft-Brenner. Es wurde festgestellt, daß ein gut reproduzierbarer, beinahe linearer Zusammenhang zwischen der Flammenhelligkeit und den Konzentrationen der Lösungen besteht. Besonders bei dem Kaliumgehalt der Asche von Roggenkörnern ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den chemischen Befunden. Die niedrigste, noch ohne Schwierigkeiten feststellbare Konzentration ist 0,002 molar (entsprechend etwa 0,009% K_2O. A. Schl.). Bei niedrigeren Gehalten wird diese visuelle Messung durch die lichtelektrische ersetzt. Das Verfahren eignet sich insbesondere für Massenuntersuchungen wie z. B. für die

[1]) Chemie der Erde **9**, 365 (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 348 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 353 (1938). — [4]) Angew. Chem. **50**, 301 (1937); vgl. diese Ztschrft. **116**, 436 (1939).

Neubauer-Analyse und dürfte auch für die Düngemittelanalyse verwendbar sein.

Der Einfluß dritter Bestandteile ist gering; in Frage kommen nur solche Elemente, die Spektrallinien im Roten oberhalb 6400 Å geben, also Ca, Na, Fe, Rb und Li. Verwendet wird das Dublett K 7665/7699 Å. Soweit also andere Metalle nicht angeregt oder durch ein schärfer wählendes Filter zurückgehalten werden oder endlich aus der Erfahrung heraus nicht anwesend sein können, kommen sie als störende Elemente nicht in Betracht. Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak stören nicht, desgleichen nicht Phosphorsäure, sodaß diese in der gleichen Lösung mit Hilfe des Pulfrich-Colorimeters bestimmt werden kann. Kieselsäure muß allerdings vorher entfernt werden. Es wird die Verwendungsmöglichkeit des Verfahrens im Rahmen der chemisch-analytischen Arbeitsweise erwogen.

Den Spurennachweis der Alkalimetalle nach dem Verfahren von A. de Gramont[1]), und zwar mit Hilfe der Acetylen-Sauerstoff-Flamme, hat R. Bossuet[2]) versucht. Als Träger für die zu untersuchende Lösung dienen Stäbchen von Magnesiumpyrophosphat. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt bei Lithium 0,5, bei Natrium und Caesium 0,03 und bei Kalium und Rubidium 0,015 *mg*. Bei der Untersuchung von Mineralien (Silicaten) werden die Alkalien zweckmäßig durch Sintern mit Calciumcarbonat und Ammoniumchlorid bei Rotglut in die Chloride übergeführt. Es werden hierfür Beispiele angeführt. Bei Verwendung eines Spektrographen mit großer Öffnung und von panchromatischen Platten läßt sich der Nachweis für Kalium, Rubidium und Caesium bis zu tausendstel Milligrammen und für Lithium bis zu 10^{-7} *mg* führen[3]). Auf die mineralchemische Auswertung der analytischen Befunde sei verwiesen[4]).

Für die Untersuchung von natürlichen Wässern empfiehlt R. Bossuet[5]) folgenden Weg. Das Konzentrat von 1000 *ccm* wird mit Baritlauge behandelt, das Filtrat bzw. die Filtrate versetzt man mit Ammoniumchlorid und beseitigt überschüssiges Barium und Calcium durch Fällen mit Ammoniumcarbonat. Aus den eingedampften Filtraten werden die Ammoniumsalze durch Abrauchen entfernt. Die übrigbleibenden Alkalichloride werden mit wenig Wasser aufgenommen, und es wird das vorhandene Natriumchlorid mittels starker Salzsäure ausgefällt. Der Nachweis der übrigbleibenden Alkalimetalle erfolgt alsdann aus dem Konzentrat der Mutterlaugen. Man kann aber auch die Konzentrate mit Alkohol behandeln und den Nachweis mit dem löslichen und dem unlöslichen Anteil weiterführen. Weiterhin kann man aber auch Kalium, Rubidium und Caesium als Cobaltihexanitrite abscheiden, und zwar aus acetonischer Lösung. Die Untersuchung von echten Grundquellen ergab das Vorkommen sämtlicher fünf Alkalimetalle, während

[1]) Compt. rend. **176**, 1104 (1923). — [2]) Bull. Soc. chim. de France (4) **51**, 681 (1932). — [3]) R. Bossuet, Compt. rend. **196**, 469 (1933). — [4]) R. Bossuet, Compt. rend. **196**, 1381 (1933). — [5]) Compt. rend. **199**, 131 (1934).

das Caesium in oberflächlichen Quellen und in Flüssen fehlte. Die Untersuchung zeigte die große Verbreitung der seltenen Alkalimetalle; weiterhin ist am Vorhandensein oder Fehlen von Caesium der Ursprung der Gewässer zu erkennen.

V. Gazzi[1]) bevorzugt für die Untersuchung der Trockenrückstände von Mineralwässern die Linien des Ultraroten, so für Caesium 8521 Å, für Rubidium 7947 und 7800 Å und für Kalium 7695 und 7699 Å. Die Anregung erfolgt in allen drei Anregungsarten, während das Spektrum eines Gemisches von Neon und Argon als Bezugsspektrum verwendet wird.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkalimetalle geht R. Bossuet[2]) wie folgt vor. Insbesondere für die Caesiumbestimmung in Mineralwässern wird eine bestimmte Menge, z. B. 0,025 *ccm*, in einer Sauerstoff-Acetylenflamme vollständig verdampft und ihr Spektrum aufgenommen. In gleicher Weise wird mit der gleichen Menge von gemessenen Verdünnungen der Ausgangslösung verfahren und dies so lange fortgesetzt, bis die letzte Caesiumlinie 4555,3 Å nicht mehr erscheint. Bei streng konstant gehaltenen Versuchsbedingungen tritt dies bei einer bestimmten Konzentration ein. Die Methode ist mit einem Fehler von 5% behaftet.

Die Funkenspektren des Rubidiums im weiten Ultraviolett hat J. Jannin[3]) untersucht. Mit Hilfe der elektrodenlosen Entladung fand er im Gebiet von 2381 bis 2143 Å bei einer Meßgenauigkeit von etwa 0,03 Å ungefähr 100 Linien des Rubidiums II, III und IV. Aus den Entladungsbedingungen wurde ihre Ionisationsstufe bestimmt, die relativen Intensitäten wurden angegeben.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von Lithium, Rubidium und Caesium in Mineralien wurde von J. M. Tolmatschew[4]) durchgeführt. Bei den untersuchten Proben von Muskovit, Phlogopit, Lepidolith, Mikroklin, Orthoklas, Beryll, Worobjewit, Petalit und Orthit wird sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse am besten mit den intensiven Linien der ersten Dubletts der Hauptserie durchgeführt. Es wird empfohlen, Neocyanin als Sensibilisator zu verwenden. Auch hier gibt der Bogen für den qualitativen Nachweis die beste Anregung, und auch hier wieder wird festgestellt, daß zur quantitativen Bestimmung nicht die Mineralproben selbst, sondern die aus ihnen durch chemische Umsetzung freigemachten Chloride der genannten Metalle die geeignetste Form bilden. Der Funke dient als Lichtquelle; die Bestimmung erfolgt durch Vergleich mit Standardlösungen.

Eine eingehende Untersuchung über die qualitative und quantitative Bestimmung des Berylliums in Mineralien und Gesteinen liegt von W. Kemula und J. Rygielski[5]) vor. Es werden

[1]) Annali Chim. Appl. **24**, 595 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 734 (1935). — [2]) Compt. rend. **200**, 1094 (1935). — [3]) Compt. rend. **195**, 1010 (1932). — [4]) Compt. rend. Doklady (russ.) **1**, 464 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1742 (1935). — [5]) Przemysl Chem. **17**, 89 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2564 (1933).

zwei verschiedene Wege eingeschlagen, und zwar einmal die direkte Verdampfung im Bogen und zum anderen die Verdampfung der gelösten Substanz. Es zeigt sich, daß der erstere Weg, also die Verdampfung der festen mit Salzsäure befeuchteten Probe, höchstens die qualitative Zusammensetzung zu ermitteln gestattet, während der zweite die einzig rationelle Methode im hochgespannten, schwach schwingenden Bogen ist. Im schnell schwingenden Bogen der ersteren Arbeitsweise übersteigt die Erregbarkeit des Berylliums die des Natriums um das 500fache. Mit Hilfe der empfindlichen Linie Be 3131 Å läßt sich dieses Metall bis zu Konzentrationen von 9.10^{-6} *g*-Atom je Liter noch nachweisen. Weitere empfindliche Linien sind: 2348,6, 2494,4, 2650,9, 3130,4, 3321,4 und 4572,7 Å. Zur Bestimmung nach der zweiten Methode kann man sich bei Gegenwart von Na, K, Li, Cs, B, Ca, Ba, Mg und Al der Linie 3131 Å bis zu Berylliumkonzentrationen von 0,001% bedienen, bei der Gegenwart von Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Ti, Zr, W, V und Mo gelangt man bei Anwendung von Be 2348,6 Å zu derselben Konzentrationsstufe für das Metall, dagegen bei Anwendung von Be 2494 A nur bis zu 0,01% Be. Die Benutzung der beiden Linien ist offenbar nicht willkürlich.

Als Beispiel für die erstere Methode ist folgender Versuch anzusehen. Es wurde ein Gemisch (0,1 *g*) von Beryll und Granit im Verhältnis 1:100 in Flußsäure gelöst und die Lösung mit Salzsäure abgeraucht, sodaß die Chloride vorlagen. Die Prüfung der 10 *ccm* betragenden Lösung ergab einen Gehalt von 5.10^{-4}% Be, d. h. der Gehalt lag — offenbar durch Schätzung der Linienintensität von 3131 Å ermittelt — zwischen 10^{-3} und 10^{-4}%.

Die Untersuchungen nach der zweiten Methode dienten vor allen Dingen der Gewinnung von wenig komplizierten, d. h. nicht allzu linienreichen Spektren mit möglichst genügender Reproduzierbarkeit der Linienintensitäten. Sie konnte durch die Anwendung eines hochgespannten Stromes von 10—20 Amp. (? A. Schl.) nach H. Fesefeldt[1]) und unter Verwendung von Elektroden mit kleiner Oberfläche an ihren Enden und bei Anwendung von absolut trockener Substanz wesentlich gesteigert werden.

Es wurde hier auch ein Verfahren verwendet, das sich der sonst gern vermiedenen Erscheinung der fraktionierten Destillation bei der Verdampfung im Bogen bedient, und zwar mit dem Erfolg, daß Elemente gefunden wurden, die sonst durch Verdeckung nicht zu bemerken waren. Es besteht somit eine solche Analyse nicht in der Aufnahme eines einzelnen Spektrums, sondern aus einer Reihe hintereinander aufgenommener Spektren. Auf diese Weise konnte Beryllium bis zu 0,01% neben Na, K, Ba, Mg, Al und Si und im Gemisch mit Granit bestimmt werden.

Schließlich wurde auch der „dämpfende" Einfluß verschiedener Elemente auf die Linienintensität studiert. Er wurde bei den folgenden Elementen in der angegebenen Reihenfolge festgestellt: K, Na, Ba, Ca,

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **140**, 254 (1929); vgl. diese Ztschrft. **91**, 274 (1933).

Mg, Al und Si. In dieser Reihenfolge ändert sich auch deren Ionisationspotential.

Zur Bestimmung des Calciums in Pflanzenaschen bringen Katharine Way und J. M. Arthur[1]) diese mit Salpetersäure in Lösung, scheiden Sulfat- und Chlor-Ionen aus und setzen so viel Strontium als Leitsubstanz hinzu, daß die Lösungen 1,75% davon enthalten. Verdampft wird auf Graphitelektroden im Bogen von 125 Volt Spannung und mit 4—6 Amp. Stromstärke. Die jeweils angewendete Lösungsmenge betrug 0,05 *ccm*, die man vor der Verdampfung eintrocknen ließ. Für die Intensitätsmessung kamen zur Verwendung die Linien Ca 5350 und Sr 5330 Å. Den eigentlichen Bestimmungen gingen Eichungen an Lösungen mit 0,266 bis 0,533% Ca voraus. Die Genauigkeit betrug etwa 5%.

W. Gerlach und Else Riedl[2]) untersuchten die neuen primären Radiumstandards auf Barium. Zur Verfügung stand unter 1 *mg* Radium, das von O. Hönigschmid zur Atomgewichtsbestimmung verwendet worden war. Der zu erwartende Bariumgehalt betrug 1/1000 Atomprozent, bezogen auf das Radiumelement, stellte also eine Menge von rund 5.10^{-9} *g* Barium dar, die auf mindestens 50% genau bestimmt werden sollte.

Zur Ausführung stand ein Spektrograph von R. Fueß mit großem Rutherfordprisma (Lichtstärke 1:8, f = 33 *cm*) zur Verfügung. Verwendet wurde der Abreißbogen Gerlachscher Konstruktion und als Plattenmaterial die Hauff-Ultrarapidplatte. Als Elektroden dienten Elektrolytkupferstäbe von 5—7 *mm* Durchmesser. Der als Kathode geschaltete untere Stab ist an seiner Endfläche eine Spur konkav gedreht, der obere hat ein 5 *mm* langes, spitzes Ende. Der Bogen brennt mit 80 Volt und 4 Amp. Kurzschlußstrom, die Unterbrechungszahl beträgt 3—5 je Sekunde. Es wurde aber auch der kondensierte Funke verwendet. Der Abreißbogen brannte in einem Glasrohr, das auf dem unteren Elektrodenhalter aufsaß, dagegen oben offen war. Es wurde auf diese Weise eine Verseuchung des Zimmers mit Radium verhindert.

Die auf die untere Elektrode aufgebrachte Lösung — 1 Tropfen — wurde durch vorsichtiges Erwärmen mittels eines Porzellanbrenners eingedampft, sodaß ein feiner Salzbelag übrigblieb. In zahlreichen Vorversuchen wurde an verschiedenen bariumfreien Salzen (0,5—1 *mg*), denen bekannte Bariummengen (1 bis 5.10^{-9} *g* Ba) zugesetzt worden waren, festgestellt, daß sich 5 Aufnahmen machen lassen, auf denen die Bariumlinie 4554 Å in einer für einen quantitativen Intensitätsvergleich hinreichenden Intensität erscheint. Als Hilfssubstanz diente Chrom, das in Form einer Chromlösung bekannten Gehaltes und in der Menge von 1 Tropfen ebenfalls auf die Elektrode gebracht wurde. Die Chromlinien Cr I 4496,9, 4535,7 und 4646,2 dienten zum Vergleich.

Zur Analyse selbst stand 1 Tropfen einer Radiumchloridlösung zur Verfügung, der 0,44 *mg* Ra enthielt. Zu diesem wurde ein Tropfen Chrom-

[1]) Bull. Americ. phys. Soc. **9**, Nr. 5, 6 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2095 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 103 (1935).

chloridlösung mit $1{,}14 \cdot 10^{-6}$ *g* Chrom gegeben. Für diese Chrommenge liegen bei einer Verunreinigung der benutzten Radiummenge von 0,44 *mg* Ra mit etwa $^1/_{1000}$ Atom-% Ba in der Nähe der Bariumlinie 4554 intensitätsgleiche Chromlinien. Es ergab sich ein Bariumgehalt von 0,003 Atom-% Ba; die quantitativ je Aufnahme nachgewiesene Bariummenge betrug $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ *g* Ba; seine Nachweisbarkeitsgrenze liegt etwa eine Zehnerpotenz tiefer.

Die Erden. Da es im periodischen System zur Vertikale der Erden gehört, sei hier auch über das Bor berichtet. Zur Auswertung wurde die Intensität der bekannten grünen Flamme des Methylborats von J. S. McHargue und R. K. Calfee[1]) benutzt. Pflanzliche und tierische Gewebe werden in Gegenwart eines Überschusses von Alkali bei niedriger Temperatur verascht; die Asche wird in Citronensäure gelöst. Durch Überführung in das Methylborat und nachfolgende Destillation wird das Bor von den übrigen Bestandteilen abgetrennt. Die Verbrennung des Methylborats erfolgt in einem von J. S. McHargue und R. K. Calfee[1]) für diese Methode besonders entwickelten Apparat. Es wird nun zwischen Spektroskop und Flamme eine mit destilliertem Wasser gefüllte Glasküvette gebracht und in diese aus einer Bürette so viel 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung getropft, daß die grünen Linien des Borspektrums verschwunden sind. Da die verbrauchte Menge von der Flammenintensität abhängig ist, kann der Permanganat-Bor-Faktor an Standardlösungen festgestellt werden. Das Verfahren gestattet, Bormengen von 0,05–0,3 *mg* B mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}0095$ *mg* zu bestimmen.

In einer späteren Arbeit haben die beiden genannten Autoren[2]) das Verfahren insoweit abgeändert, als sie das Methylborat in der Methan-Sauerstoff-Flamme verbrennen und nun deren Intensität photometrisch messen bzw. mit derjenigen von Standardlösungen vergleichen.

Über die Analyse das Spektrums von einfach ionisiertem Samarium berichtet W. Albertson[3]). Es wird eine Tabelle von über 1200 klassifizierten Linien des Samarium II mit ihren Energiewerten, Anregungspotentialen usw. gegeben. Das Ionisationspotential beträgt 11,4 Volt.

Am Lanthanoxyd hat H. Bauer[4]) die Frage der spektralanalytischen Untersuchung von schwer verdampfbaren Stoffen bearbeitet. Es zeigte sich, daß das von R. Mannkopff und Cl. Peters[5]) entwickelte Bogenverfahren das geeignetste ist. Es wird dabei die negative Glimmschicht des Lichtbogens benutzt. Das als Lanthanammoniumnitrat in Lösung vorliegende Lanthan wurde als Oxalat gefällt und durch Glühen in das Oxyd übergeführt. Es wurde jedoch nicht als solches, sondern stets im Gemisch mit Calciumcarbonat bzw. -oxyd oder Aluminiumoxyd oder Aluminiumoxyd und Eisenoxyd in gleichen Teilen verwendet. Die Gemische mit Calciumoxyd erhielten einen Zusatz

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 385 (1932). – [2]) R. K. Calfee und J. S. McHargue, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 288 (1937). – [3]) Astrophysical Journ. **84**, 26 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2222 (1937). – [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 209 (1935). – [5]) Ztschrft. f. Physik **70**, 444 (1931); vgl. diese Ztschrft. **96**, 422 (1934).

von 1—0,001% La_2O_3. Die Einzelheiten des Spektrographen und des eingeschlagenen Verfahrens sind im Original ausführlich geschildert. Auch die zur Untersuchung verwendeten Spektralkohlen werden eingehend besprochen. Es zeigte sich, daß eine fraktionierte Verdampfung einsetzt, wobei die größte Intensität des Lanthanspektrums erst dann erreicht wird, wenn die Hauptmenge des Calciums verdampft ist. Es wurden schließlich die günstigsten Bedingungen nach Stromstärke, Bogenlänge und bemerkenswerterweise auch nach der Tiefe und Weite der Bohrung in der Kohle festgelegt. Als empfindlichste Linien wurden La 3988,51 und 3995,74 Å ermittelt. Es wurden auch die Bogenlinien im Roten 6249,92, 6394,23, 6410,98 und 6455,99 Å herangezogen. Die Anregungsspannungen von nicht ionisiertem und ionisiertem Calcium und Lanthan liegen wie folgt: Ca 6,09. Ca^+ 11,82, La 5,59 und La^+ 11,38 Volt.

Zur photometrischen Auswertung nach der Methode der homologen Linienpaare mußte den Lanthan-Kalkmischungen eine Leitsubstanz zugesetzt werden, wofür sich Zirkondioxyd als besonders geeignet erwies. Es wurden Gemische mit 5% Zirkondioxyd und mit 1; 0,5; 0,25; 0,1% usw. Lanthanoxyd hergestellt. Ferner wurden die gleichen Gemische verwendet, die außerdem in der Hauptsache auch noch Aluminiumoxyd und dieses im Gemisch mit Eisenoxyd enthielten. Der fraktionierten Verdampfung folgend, wurden die Aufnahmen in der entsprechenden zeitlichen Folge getätigt und auf diese Weise die für die Analyse optimalen Bedingungen ermittelt. Es ergab sich für den günstigsten Fall ein mittlerer Fehler von 5%, berechnet aus 10 Werten, sonst aber von 10%. Die Nachweisbarkeit reicht im Gemisch mit Calciumoxyd nur bis zu 0,0025%, in dem mit Aluminiumoxyd bis zu 0,001%. Bezüglich des Eisengehaltes wird empfohlen, bei etwaigen Analysen für genauere Bestimmungen das Eisen vorher chemisch zu entfernen. Der Materialverbrauch beträgt etwa 1,5 *mg*.

G. Piccardi[1]) berichtet über die Linien äußerster Empfindlichkeit des Europiums. Die Europiumlinien 4129,72 und 4205,03 Å können durch Gadolinium gestört werden. Im Flammenspektrum von Gemischen des Neodyms, Samariums, Gadoliniums und Europiums findet der Autor drei recht intensive Europiumlinien bei 4661, 4627 und 4594 Å. Es sind die Linien, die A. S. King[2]) als diejenigen geringster Anregung bezeichnet hat. Sie sind besonders bei niedriger Temperatur empfindlich und deswegen gut verwendbar, weil unter diesen Bedingungen die anderen Elemente nur Banden bilden.

Die quantitative Bestimmung von Europium in Samarium haben A. Gatterer und J. Junkes[3]) bearbeitet. Zur Kontrolle der durch fraktionierte Krystallisation durchgeführten Trennung der beiden seltenen Elemente bedient man sich sowohl des Absorptions- als auch des Röntgenspektrums. Eine höhere Empfindlichkeit besitzt jedoch die

[1]) Atti Accad. naz. Lincei (6) **17**, 1092 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2861 (1933). - [2]) Astrophysical Journ. **72**, 221 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1721 (1931). - [3]) Spectrochim. Acta **1**, 31 (1939).

Emissionsspektralanalyse, und zwar lassen sich im Bogen noch geringste Mengen Europium neben Samarium erkennen. Die zur Ausarbeitung einer quantitativen Bestimmungsmethode notwendigen Präparate, also auch Samarium höchster Reinheit, waren vorhanden. Zur Anwendung kam die Methode von G. Scheibe und A. Rivas[1]), da sie gegenüber anderen (Flammen- und Lichtbogenmethoden) die Verwendung wäßriger Lösungen gestattet. Die Trennung der empfindlichen Europiumlinie 4129,73 Å von den benachbarten Samariumlinien verlangt einen Spektrographen großer Dispersion, wie er beim 3-Prismenspektrographen von Steinheil (München) gegeben ist. Aus dem erwähnten reinen Samarium und aus einem Präparat reinen Europiums wurden fünf Standardlösungen der kostspieligen Substanzen mit Mikrowaagen und Mikropipetten hergestellt. Sie umfaßten die Konzentrationsbereiche von 1,0—0,001% Eu in Samarium. Die zahlreichen Einzelheiten des Originals können hier nicht wiederholt werden. Bemerkt sei nur, daß bei der Photometrierung auf einen fiktiven Normalausschlag der Samariumlinie reduziert wurde[2]) (Sm 4128,10 Å). Es ergibt sich eine Eichkurve, wie auch eine zweite aus Eu 3971,95 und Sm 3971,35 und Sm 3970,53 Å. Die Genauigkeit beträgt $\pm 5\%$ und die beste halbquantitative Empfindlichkeit liegt bei 0,001% Eu. Sie dürfte sich noch um eine Größenordnungseinheit steigern lassen, wenn man die Kathodenglimmschicht heranziehen würde[3]), und es dürften dann auch quantitative Bestimmungen von der Größenordnung 10^{-3} % möglich sein.

Um nun in der Lage zu sein, auch beim Fehlen von reinem Samarium dieses Element in Europium bestimmen zu können, wurde eine weitere Methode ausgearbeitet, die nun nicht Eichlösungen, sondern geeichte Samariumlinien benutzt. Zu ihrer Entwicklung konnten die vorhandenen Standardlösungen dienen. Es wurde die Intensität der Europiumlinie 4129,73 zu bestimmten Samariumlinien für die verschiedenen Konzentrationen festgelegt und damit eine Eichkurve konstruiert. Das Verfahren stützt sich also nicht auf das der homologen Linienpaare, verlangt aber dafür die genaue Einhaltung der hier verwendeten Versuchsbedingungen, die aus dem Original zu entnehmen sind. Es wurde von 10 Samariumlinien das Mittel aus drei Aufnahmen gebildet und dieses zur Konstruktion der Eichkurve herangezogen. Ein Vergleich dieses indirekten Verfahrens zu dem direkten (Standard-)Verfahren zeigte gute Übereinstimmung.

Bestimmung von Europium in Gadolinium. Die radioaktive Methode von G. v. Hevesy[4]) verlangt ein europiumfreies Gadolinium, leider aber auch die quantitative Spektralanalyse auf ihrem gewöhnlichen Wege. A. Gatterer und J. Junkes[5]) haben daher folgenden Umweg gewählt. Als Grundsubstanz diente ein europiumfreies Samarium, das eine Spur Gadolinium enthielt, während die auf Europium zu prüfenden Proben aus Gadolinium mit sehr wenig Samarium bestanden. Das Ver-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 353 (1938). [2]) A. Gatterer und J. Junkes, Ric. Spectroscopiche **1**, 14 (1938). — [3]) s. o. — [4]) G. v. Hevesy und Hilde Levi, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. **15**, Nr. 11 (1938). — [5]) a. a. O.

fahren hätte sich auf den Vergleich der Europiumlinie mit gemeinsamen Gadolinium- bzw. Samariumlinien stützen können, doch waren hierzu die Gadoliniummengen in der Grundsubstanz und die Samariummengen in den Proben zu gering. Es wurde daher der Spektralgrund an passender Stelle des Spektrums als Vergleichsbasis herangezogen. Man kann auf diesem Weg das Verhältnis der Europiumkonzentrationen in den Gadoliniumproben bestimmen, wie auch angenähert die Werte der Absolutkonzentration. Durch Vergleich endlich mit den Proben von G. v. Hevesy läßt sich der Näherungswert der Methode zu 0,45—0,22% angeben. Der Gehalt an Europium in reinem Gadolinium wie auch in reinem Samarium liegt bei einigen Zehntelprozenten.

O. S. Plantinga und C. J. Rodden[1]) haben den Nachweis von Lanthan, Yttrium und Ytterbium im Flammenfunken studiert. Sie bedienen sich eines Handspektroskops und einer gewöhnlichen Gasflamme, in der sie die Lösung der Chloride, Nitrate oder Acetate verdampfen. Nach ihren Beobachtungen sind folgende Ränder und Gruppen charakteristisch: für Lanthan 4372, 4418 und 5600 Å, für Yttrium 5892 bis 6200 Å und für Ytterbium 5700. Die Erfassungsgrenze für jedes Element bildet die 0,0001 m-Lösung, doch flammen die Spektren schon unterhalb 0,001 m-Lösungen unstetig auf. Durch andere seltene Erden und durch viel Natrium wird die Empfindlichkeit des Nachweises herabgesetzt.

S. Piña de Rubies und Josefina G. Aguado[2]) haben die analytischen und quantitativen Linien des Hafniums (Celtiums) im Bogen studiert. Unter analytischen Linien versteht Piña de Rubies die Gesamtheit der Linien, die bei Gehalten von 1% und bei Verflüchtigung stets gleicher Mengen verschiedener Substanzen auftreten. Unter quantitativen Linien versteht er diejenigen, die in ihrer Intensität von den elektrischen Bedingungen des Bogens unabhängig sind. Wie schon früher[3]) beschrieben worden ist, wird aus den zu untersuchenden Stoffen ein Gemisch von 0,05 *g* Natriumchlorid mit $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-8}$ *g* Substanz und 0,5% Molybdän — als Leitsubstanz — hergestellt. Als quantitative Linien ergeben sich solche Linien, die beim Verdampfen von $5 \cdot 10^{-4}$ *g* Hafnium innerhalb des Bereiches von 3—7 Amp. und 110—220 Volt Gleich- oder Wechselstrom praktisch unverändert bleiben. Die schon früher beschriebene optische Methode[4]) besteht in einer Addition der Lichteindrücke auf mehreren Filmen, da die lichtempfindliche Schicht eines einzelnen nicht genügt, um die gesamte Lichtmenge einer bestimmten und verhältnismäßig großen Substanzmenge aufzunehmen. Die für eine bestimmte Wellenlänge in jedem Film erhaltene Schwärzung wird photometriert, dann wird die logarithmische Summe gebildet und die der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 232 (1936). — [2]) An. Soc. espan. Fis. Quim. **33**, 549 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2502 (1936). — [3]) S. Piña de Rubies und M. A. Barques, Ztschrft. f. anorg. Chem. **215**, 205 (1933); vgl. diese Ztschrft. **106**, 195 (1936). — [4]) S. Piña de Rubies, Ztschrft. f. Physik **92**, 228 (1934); vgl. diese Ztschrft. **106**, 195 (1936).

Menge entsprechende Kurve konstruiert. Das Verfahren ist auch im UV. verwendbar. Besonders charakteristisch sind die Linien Hf 2916 und 2861,7 Å. Aus den Äquivalenzen der A-Linien des Hafniums und des Molybdäns kann man in einem qualitativen Primärspektrum den Hafniumgehalt eines Minerals näherungsweise bestimmen.

In ähnlicher Weise, wie beim Hafnium beschrieben, bestimmt S. Piña de Rubies[1]) auch die Linien des Rheniums und kommt zu folgenden neuen Linien[2]): Re 2322,49; 2344,76; 2352,11; 2365,91; 2367,66; 2369,26; 2405,03; 2405,60; 2419,81; 2428,56; 2441,48; 2449,72; 2483,93; 2487,36 Å. Diese Linien werden noch mit 1% Re erhalten.

Eine Untersuchung der letzten Linien des Rheniums stellen S. A. Borowik und N. M. Gudriss[3]) an, und zwar mit Rücksicht auf ein gleichzeitiges Vorliegen von Molybdän bzw. die Bestimmung in Molybdänglanz. Im Bogenspektrum sind die Linien Re 3451,88; 3460,47 und 3464,72 Å die empfindlichsten. Diese drei Linien treten sehr intensiv auch dann auf, wenn Rhenium zu 0,1% in Calcit oder Molybdänglanz (mit 16,26 und 30% Molybdän) vorhanden ist. Bei 0,01% Re verschwindet die erstere der drei, während die beiden anderen noch deutlich vorhanden sind, wobei die zweite empfindlicher ist als die dritte. Bei 0,002% Re erscheint die zweite nicht mehr, dabei wird sie durch die benachbarten Molybdänlinien 3460,39 und 3460,93 Å bei der gewählten großen Dispersion nicht gestört. Ebenso wird auch die Rheniumlinie 3451,88 von der benachbarten Eisenlinie nicht gestört.

Die Metalle der 8. Gruppe und die Edelmetalle. W. Gerlach und K. Ruthardt[4]) haben das Prinzip der homologen Linienpaare auf die Bestimmung von Iridium und Rhodium in Platin-Metall und -Legierungen angewendet. Es wird hier die feste Legierung selbst verdampft. Bei der Platinbestimmung in zahnärztlichen Legierungen und Juweliermetallen benutzten J. J. Manning und J. Coull[5]) die Lösung der Probe im Königswasser. Den Anlaß hierzu gab ihnen die Linienarmut für das Platin und die Inhomogenität des zu untersuchenden Materials. Zur Aufhebung der letzteren würde das Inlösungbringen der Proben genügt haben, da ja Gold hier zumeist vorwiegt. Sie befolgen aber einen Weg, den sie C. C. Nitchie und G. W. Standen[6]) zuschreiben. Dieses Vorgehen wurde offenbar aus dem Grunde gewählt, weil auch dann noch die Linienarmut zu groß ist. Es wird der gelösten Probe ein innerer Standard, und zwar in Form von Molybdän, zugesetzt. Die Besonderheit der Methode besteht nun in der Aufsuchung solcher Linienpaare von Platin und Molybdän, die gleich stark sind, wenn auch die Platin- und die Molybdänmengen die gleichen sind. Zu diesem Zweck stellt man Lösungen von je 2 *g* reinem Platin und reinem Molybdän her, verdünnt diese

[1]) An. Soc. espan. Fis. Quim. **30**, 918 (1932); vgl. auch diese Ztschrft. **106**, 196 (1936). [2]) Vgl. diese Ztschrft. **91**, 270 (1933). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 937 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 669 (1937). — [4]) Festschrift d. Platinschmelze G. Siebert, Hanau, S. 50 (1931); vgl. diese Ztschrft. **91**, 279 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 28 (1937). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 182 (1932).

Lösungen zu verschiedenen Konzentrationen und vermischt gleiche Volumina miteinander. Die Verdampfung auf Bogenlampenkohle und die spektrographische Aufnahme und Auswertung ergaben im Bereich von 0,03—0,4% die gewünschten Linienpaare. Sie erhalten die Bezeichnung „constant-pairs". Als die besten werden Pt 2893,8 und Mo 2871,5 Å bezeichnet. Bei höheren Konzentrationen haben Pt 2719,0 und Mo 2816,1 Å gleiche Stärke, während bei dem Paar Pt 3204,0 und Mo 3208,8 Å die letztere Linie etwas stärker und bei Pt 2771,6 und Mo 2775,4 Å die erstere etwas stärker ist als die andere. Diese drei Linienpaare dienen also der angenäherten Gehaltsbestimmung. Zur Durchführung der Bestimmung wird wie folgt verfahren. Es wird 1 *g* der Probe in Königswasser gelöst und die Lösung auf 25 *ccm* verdünnt. 5 *ccm* davon werden mit derselben Menge verschieden konzentrierter Molybdänlösung versetzt, davon 0,15 *ccm* auf die Elektrode gebracht und nach ihrem Eintrocknen während 3 Min. mit 11,5 Amp. im Bogen verdampft. Im allgemeinen genügen fünf bis sieben Vergleichslösungen zur Bestimmung. Beim Vergleich der erhaltenen Werte mit denjenigen der üblichen Kupellation ergeben sich Differenzen von $\pm 17\%$.

Die Untersuchung von Gold auf Platin, Silber und Kupfer in dem besonderen Fall, daß das Gold in Form kleinster Körnchen vorliegt, hat W. W. Nedler[1]) bearbeitet. Er steckt diese Körnchen in eine in einer Cadmiumelektrode angebrachte Ritze und entlädt gegenüber einer zweiten Cadmiumelektrode einen hochgespannten Funken. Die Photometrierung erfolgt mit Hilfe des logarithmischen Sektors. Die etwa 1% betragenden Beimengungen können bis auf 20% genau bestimmt werden.

Die unedlen Metalle. J. Papish und D. A. Holt[2]) haben die Beziehungen zwischen der Intensität von Linien des Galliums, das sie im Lichtbogen zwischen Graphitelektroden als Galliumtrichlorid verdampften, und den Galliumgehalten von 55 Mineralien studiert. Aus 1 *kg* eines Lepidoliths, welcher 0,007% Ga enthielt, konnten 0,0887 *g* Ga_2O_3 abgeschieden werden.

Der Nachweis der drei Metalle Thallium, Indium und Cadmium wird von A. K. Russanow[3]) in folgender Weise erbracht. Es werden diese Metalle aus ihren Lösungen durch innere Elektrolyse auf kleine Streifen reinen Zinks niedergeschlagen und alsdann zusammen mit dem Zink verdampft und spektroskopisch bestimmt. Zur Gewinnung des reinen Zinks wird eine Zinksulfatlösung mit Zinkstaub während 24 Stdn. geschüttelt, wodurch etwa vorhandenes Thallium und Cadmium auf dem Staub niedergeschlagen werden. Alsdann wird aus der so gewonnenen reinen Zinksalzlösung das Metall durch Elektrolyse abgeschieden. Ein 9 *qmm* großer Streifen dieses Metalles wird in die Lösung der nachzuweisenden Metalle getaucht, worauf diese sich auf ihm abscheiden.

[1]) Journ. techn. Physik (russ.) **6**, 1138 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**. II, 2950 (1936). — [2]) Journ. Phys. Chem. **32**, 142 (1928); vgl. diese Ztschrft. **91**, 289 (1933). — [3]) Mineral. Rohstoffe (russ.) **6**, 1027 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2691 (1932).

Verwendet werden Lösungen, die 0,0001—10 *mg* Thallium, Cadmium und Indium in 10 *ccm* enthalten. Die Beobachtung richtet sich auf Tl 5350, Cd 5086 und 4800 und In 4511 und 4101 Å. Kupfer stört, da es ebenfalls niedergeschlagen wird. Man löst den Zinkstreifen in 20%iger Salzsäure, filtriert vom nicht gelösten Kupfer durch Glaswolle ab und fällt nach Neutralisation mit Ammoniak die Metalle erneut auf neuen Zinkstreifen. Zinksulfatpräparate zeigten Thallium und Cadmium, ebenso Zinkblenden. In einer größeren Anzahl von Pyriten des Urals konnte Thallium nachgewiesen werden.

Die Halogene. Calciumfluorid gibt im Bogen und Funken Banden, deren Maximum bei 5291 Å liegt. J. Papish, L. E. Hoag und W. E. Snee[1]) verwenden diese Eigenschaft des Calciumfluorids, um Fluor auch dann nachzuweisen und seine Menge angenähert zu bestimmen, wenn andere Fluorverbindungen vorliegen. Sie setzen zu diesem Zweck diese mit Calciumcarbonat oder auch anderen Calciumsalzen um und erhalten auch dann beim Verdampfen im Bogen oder Funken die charakteristische Bande. Sie bevorzugen den Bogen von 60 Volt und 8—10 Amp., schalten die untere, das Gemisch tragende Kohleelektrode als Anode und beobachten entweder direkt oder über die Photoplatte. Auch der Hochfrequenzfunken läßt sich verwenden. Es gelang der Fluornachweis in Fluoriten, Apatiten, Topasen, Phosphaten, Turmalinen, Kryolithen und anderen mehr. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,01 *mg* Fluor als Calciumfluorid, bei komplexen fluorhaltigen Stoffen jedoch bei 0,02 *mg*. Noch kleinere Mengen werden nach Destillation des Fluors als Fluorwasserstoff und Auffangen in Kalkwasser angereichert und alsdann wie oben der Verdampfung unterworfen. Auf diese Weise gelingt der Fluornachweis in Knochen und Zähnen.

A. W. Petrey[2]) hat dieses Verfahren zur Fluorbestimmung in Wasser verwendet. Bei seiner Ausführung umgeht er bei calciumarmen Stoffen den Zusatz von Calciumsalzen dadurch, daß er die untere Elektrode mit Calciumchlorid tränkt. Die Versuche zeigen, daß bei künstlichen Gemischen von Calciumcarbonat mit Fluorsalzen die Fluorbande dann eine genügende Stärke aufwies, wenn der Fluorgehalt sich zwischen 0,05 und 1,5% bewegt. Es wurden dabei jeweils 12,5 *mg* Gemisch aufgewendet. Weiterhin zeigte sich bei der visuellen Beobachtung, daß zwischen der Fluormenge und der Zeitdauer des Aufleuchtens der Bande eine genügend konstante Beziehung besteht, um auf ihr ein Verfahren aufzubauen. Diese Beziehung läßt sich durch eine genügend steile Kurve ausdrücken, sodaß bei der Untersuchung von Glührückständen von Wasser nur die Dauer des Aufleuchtens beobachtet zu werden braucht, um einen genügend sicheren Schluß auf die Fluormenge ziehen zu können. Hygroskopische Rückstände, die nicht sofort verarbeitet werden können, werden in einem Heizschrank bei 200° trocken gehalten. Die gewöhnlichen calcium- und magnesiumhaltigen Wasserrückstände können zumeist

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 263 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 343 (1934).

der unmittelbaren visuellen Beobachtung unterworfen werden; salzhaltige Wasser sind durch Zugabe von Calciumcarbonat auf den entsprechenden Kalkgehalt zu bringen und werden zweckmäßig spektrographisch untersucht. A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner. O. Fuchs.

Edelmetalle. Über einen mikroanalytischen Nachweis des Goldes ohne Reagens berichten Cl. Duval und P. Fauconnier[1]). Sie stellen aus farblosem Glas Capillaren her, die in ihrer Form an Tropfenzähler erinnern. Die Capillaren können zwecks quantitativer Auswertung auch kalibriert sein. Mittels eines am oberen Ende befestigten Schlauches wird 1 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit in die Capillare aufgesaugt. Der Tropfen muß dabei am unteren Ende der Capillare verbleiben. Dann verdampft man bei horizontaler Haltung der Capillare die Flüssigkeit durch Erhitzen über einem Mikrobrenner. Zum Schluß glüht man das Ende, an dem sich der Tropfen befand, stark in der Flamme. Man dreht dabei die Capillare so, daß das Goldteilchen, das nach dem Eindampfen zurückbleibt, in eine Art Glaskugel eingeschmolzen wird. Durch die Lupenwirkung des Glases erscheint das Goldflitterchen stark vergrößert. Die zu untersuchende Lösung kann dabei stark sauer sein. Es gelingt auf diese Weise noch 1 γ Gold in 1 Tropfen (= 0,05 *ccm*) Probelösung schließlich als Metallflitterchen sichtbar zu machen. Bei noch geringeren Konzentrationen erscheint das Gold zerteilt und ist als rosafarbener Faden im Glas zu sehen. Die letztere Erscheinung ist noch bis 0,05 γ Gold in 1 Tropfen Probelösung deutlich zu beobachten. Unterhalb dieser Konzentration ist die Reaktion zweifelhaft.

Versuche unter Beimischung anderer Metalle ergaben eine weitestgehende Selektivität des beschriebenen Nachweises. Als einziges störendes Metall tritt Kupfer auf. Es bildet, allerdings erst in weit höheren Konzentrationen (1,4 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ im Liter), ein ähnliches Metallflitterchen wie das Gold. Um den störenden Einfluß des Kupfers auszuschalten, genügt es, die zu untersuchende Lösung vor der Probe zu verdünnen. Dann ergibt das Kupfer nur mehr verstreute grüne Körnchen im Glas, niemals aber einen Faden wie das Gold. Außer den gewöhnlichen Kationen wurden folgende Elemente auf ihre störende Wirkung geprüft: Thallium, die Ceritmetalle, die Metalle des Platinerzes, Titan, Beryllium, Scandium, Vanadin, Niob, Tantal, Wolfram, Molybdän, Uran, Selen, Tellur.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Gold in galvanischen Cyanidlösungen wird von J. B. Kushner[2]) beschrieben. Im Bestreben, die sonst gebräuchlichen Methoden [Eindampfmethode,

[1]) Mikrochim. Acta **3**, 30 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 641 (1938).

Kupfersulfatmethode, Chiddeymethode[1]), Salzsäure-Ferrosulfatmethode] durch eine weniger mühevolle und zeitraubende zu ersetzen, gelang dem Verfasser die Ausarbeitung des unten beschriebenen Verfahrens. Es stellt eine Verbesserung des Schwefelsäureverfahrens nach L. Weisberg[2]) dar. Nach dem letzteren wird die aus dem Bade entnommene Probe mit überschüssiger konz. Schwefelsäure gekocht. Dabei scheidet sich das Gold als braunes Schwämmchen ab. Man filtriert durch einen Goochtiegel, trocknet und glüht. Diese Methode hat den großen Fehler, daß stets kleine, aber merkliche Anteile des Goldes in derart feiner Verteilung in der Schwefelsäurelösung zurückbleiben, daß sie bei der späteren Filtration durch das Filter gehen. Setzt man jedoch vor der Behandlung mit Schwefelsäure eine bestimmte Menge an Silbersalz zu, so kommt es zu keiner feinen Verteilung, sondern das gesamte Gold befindet sich in einem Schwamm vereinigt. Der Verfasser fand, was die zuzusetzende Menge an Silbersalz betrifft, daß so viel Silber zugesetzt werden muß, wie der in der Badflüssigkeit enthaltenen Cyanidmenge entspricht.

Verbesserte Arbeitsvorschrift: Ist die zu untersuchende Probe hochprozentig an Gold (0,5 –20 *g*/Liter), so nimmt man 10 *ccm* zur Analyse. Ist sie geringer im Goldgehalt (weniger als 0,5 *g*/Liter), dann nimmt man eine entsprechend größere Probemenge. Die Probe wird in einen Erlenmeyerkolben (500 *ccm*) gebracht, mit 50 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und soviel einer 0,1 n-Silbernitratlösung aus einer Bürette zugesetzt, wie dem Cyanidgehalt der Probelösung entspricht. Zur Bestimmung des Endpunktes für die Silbernitratzugabe wurden vorher 5 *ccm* einer 2%igen Lösung von Kaliumjodid als Indikator hinzugefügt. Der Kolben wird in einen gut ziehenden Abzug gebracht und dort solange vorsichtig konz. Schwefelsäure zugegeben, bis bei der Zugabe keine heftige Reaktion mehr auftritt. Dann setzt man noch weitere 50 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und erhitzt zum gelinden Sieden. Man unterbricht das Sieden, wenn der Niederschlag hellbraune Farbe angenommen hat und die Lösung darüber vollkommen klar geworden ist. Nun dekantiert man die überstehende Säure vom Niederschlag, setzt dann nochmals 50 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und erhitzt wieder bis zum Siedepunkt. Hierauf wird abermals dekantiert, wobei man darauf zu sehen hat, daß möglichst wenig Säure beim Niederschlag im Kolben zurückbleibt. Zum Rückstand im Kolben gibt man dann 200 *ccm* destilliertes Wasser und filtriert durch einen mit Asbest beschickten und gewogenen Goochtiegel. Gewaschen wird mit heißer verdünnter Schwefelsäure und darauf mit heißem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Man trocknet und glüht bei Rotglut, bis der Niederschlag goldgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Auskühlen wird gewogen.

Für das beschriebene Verfahren werden Beleganalysen angeführt. Der Verfasser stellte synthetische Gemische her, denen gemessene Mengen an Gold zugesetzt worden waren, um sie dann nach obiger Vorschrift zu

[1]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II. 2. Teil, S. 1092 (1932). – [2]) Das Verfahren ist unveröffentlicht. Die Angaben entstammen einer privaten Mitteilung Weisbergs an den Verfasser.

behandeln. Die Gemische enthielten eine solche Menge an freiem Cyanid, wie einem mittleren galvanischen Bade entspricht; die Konzentration an freiem Kaliumcyanid betrug rund 10 *g* im Liter. Die angewendeten Konzentrationen für das Gold waren 0,1—20 *g* im Liter. Die Versuche ergaben einen mittleren Fehler von — 0,13 *mg* Gold/Liter; der maximale Fehler betrug — 0,3 *mg* Gold/Liter. Zum Vergleich wurden dieselben Proben auch nach der Eindampfmethode analysiert. Dabei konnte eine vollkommene Gleichwertigkeit beider Methoden in bezug auf ihre Genauigkeit festgestellt werden.

Die beschriebene Methode eignet sich sehr für Kontrollanalysen, wenn aus einer Einwage heraus folgende Bestimmungen durchgeführt werden sollen: freies Cyanid, Gold, Silber und andere Metalle.

Zur Bestimmung von Gold und Silber in Cyanidlösungen geben W. E. Caldwell und L. E. Smith[1]) eine neue Methode an. Sie schließt an ein bereits früher von W. E. Caldwell und K. N. McLeod[2]) veröffentlichtes Verfahren an, das die Mitreißfällung der Edelmetalle mit einem halbkolloidalen Niederschlag von Mercuro-Mercurichlorid vorschlägt. Um das Cyanid, das bei dieser Mitreißfällung stört, zu entfernen, wird die zu untersuchende Lösung vorher mit Ferrosulfat behandelt, wodurch das Cyanid in Ferrocyanid verwandelt und so unschädlich gemacht wird.

Arbeitsvorschrift: 2000 *ccm* der zu untersuchenden, edelmetallhaltigen Cyanidlösung werden in einer Flasche mit Ferrosulfat versetzt, und zwar nimmt man etwa das 10fache der vorhandenen Cyanidmenge an Ferrosulfat. Dann fügt man 50 *ccm* gesättigte QuecksilberII-chloridlösung, 5 *g* Magnesiumpulver und 60 *ccm* konz. Salzsäure hinzu. Die Säure wird in solchen Anteilen zugegeben, daß die Lösung nicht überschäumt. War das Volumen der zu untersuchenden Lösung größer als 2000 *ccm* (bis zu 10000 *ccm*), so muß doppelt soviel an QuecksilberII-chlorid, Magnesium und Säure zugesetzt werden. Man läßt hierauf 6 bis 8 Stdn. oder über Nacht stehen. Die überstehende klare Flüssigkeit wird dann durch ein Filter gegossen. Der Niederschlag wird aus der Flasche heraus in ein Becherglas gebracht, wobei man mit kleinen Anteilen Wasser nachspült. Man läßt im Becherglas einige Minuten stehen und filtriert anschließend durch ein grobes, quantitatives Filter. Ist die Hauptmenge des Niederschlages im Filter ausgewaschen, dann streut man etwa 20 *g* granuliertes Probierblei so über das Filter, daß das Blei auf dem Niederschlag möglichst gleichmäßig verteilt wird. Dann wird trocken gesaugt und getrocknet.

Eine Kapelle aus Knochenasche wird mit einer Schicht von Probierblei bedeckt, so daß die Schicht sich der Muldenform der Kapelle gut anpaßt. Nun entfernt man so viel wie möglich von dem getrockneten Niederschlag vom Filter, zerdrückt gebildete Klumpen und bringt das Ganze auf die Kapelle. Der noch im Filter zurückgebliebene Rest des Nieder-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 318 (1938). [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 530 (1937).

schlages wird mit wenig Probierblei überstreut, das Filter aus dem Trichter herausgenommen und obenauf auf die Kapelle gelegt. Die gesamte bis dahin zugesetzte Menge an Probierblei soll 45 *g* nicht wesentlich übersteigen. Man bringt nun die Kapelle in die Muffel und erhitzt überaus vorsichtig, so daß das Filter verascht wird, während das Quecksilber sowie seine Salze verflüchtigt werden. Dieser Vorgang erfordert die ganze Aufmerksamkeit des Probierers, da ein zu rasches Erhitzen zu schweren Edelmetallverlusten führen kann. Hierauf stellt man die Kapelle in den heißesten Teil der Muffel, steigert die Temperatur auf etwa 1000° C und sorgt gleichzeitig für eine reduzierende Atmosphäre. Ist der Bleikönig angetrieben, dann kühlt man die Muffel auf die normale Treibtemperatur ab und kupelliert wie üblich. Das erhaltene Edelmetallkorn wird geschieden.

Noch genauere Werte erhält man, wenn man den Quecksilber-Quecksilbersalzniederschlag, der das Edelmetall gesammelt enthält, vor der Kupellation ansiedet. Man bringt zu diesem Zweck auf einen Ansiedescherben (Durchmesser 6,25 *cm*) eine Schicht von etwa 10 *g* granuliertem Probierblei, legt darauf das Filter mit dem getrockneten Niederschlag und fügt noch eine entsprechende Menge an Blei, sowie Kieselsäure-Borax-Glas hinzu. Man trachte, einen Bleikönig von 18—30 *g* zu erhalten, der sofort abgetrieben werden kann.

Für das eben beschriebene Verfahren geben die Verfasser eine Reihe von Beleganalysen an. Dabei wurden Cyanidlösungen mit gemessenen Mengen an Gold und Silber versetzt. An Gold wurden 0,05—60 *mg* angewendet, an Silber 8,8—262 *mg*. Die Konzentration an Cyanid betrug bei der Mehrzahl der Versuche 0,025%, was einer Lauge in einem richtig geführten Cyanlaugeprozeß entspricht. Versuche, die mit 2000 *ccm* synthetischer Lauge genau nach obiger Vorschrift durchgeführt wurden, ergaben, daß durchschnittlich 95% der eingesetzten Goldmenge wiedergewonnen werden. Der schlechteste Wert war 91%. Beim Silber war das Ausbringen durchschnittlich schlechter. Im Mittel wurden 89% der eingesetzten Silbermenge wiedergewonnen, in einigen Fällen sogar nur 77%. Es zeigte sich weiter, wenn man eine größere Menge an Lauge einsetzt (bis zu 10000 *ccm*), daß dann das Ausbringen an Gold auf etwa 91% zurückgeht. Die Verluste führen die Verfasser vorwiegend auf Treibverluste zurück. Bringt man dafür einen bestimmten Korrekturfaktor an, so kann die Genauigkeit der Methode mit 0,01—0,02 *mg* für das Gold und 2 *mg* für das Silber angegeben werden.

Gegenüber den bereits bekannten Arbeitsweisen (Kupfersulfatmethode, Chiddeymethode oder Eindampfmethode) bietet die beschriebene folgende Vorteile: Bei gleicher erzielbarer Genauigkeit kann eine viel größere Probemenge eingesetzt werden (bis 10000 *ccm*). Dadurch aber werden die Fehler der Probenahme wesentlich verringert. Das Wichtigste jedoch ist, daß man mit Hilfe dieser Methode ganz arme Cyanidlaugen, also sogenannte Ablaugen, noch mit der erwünschten Genauigkeit untersuchen kann. Zum Schluß ist noch hervorzuheben, daß bei der Reduktion mit Quecksilber keine Metalle außer den Edelmetallen abgeschieden werden und hernach mit zur Kupellation gelangen.

Eine neue gravimetrische Methode zur Bestimmung des Palladiums wird von R. Schöntal[1]) angegeben. Als Fällungsmittel dient p-Amino-acetophenon, das gleichzeitig als empfindliches qualitatives Reagens für Palladium zu betrachten ist[2]). Pallado-Ion gibt mit einer Lösung dieses Reagenses einen gelben Niederschlag, der in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, Alkoholen, Äther, Aceton und Chloroform unlöslich, leicht filtrierbar und nicht hygroskopisch ist und sich daher für die quantitative Bestimmung des Palladiums eignet. Als einzige die Fällung störende Metalle werden Platin und Cer angegeben. Das erstere stört in großen Verdünnungen nicht, während das letztere vor der Fällung des Palladiums unbedingt entfernt werden muß.

Fällungsvorschrift: Zur kalten Palladosalzlösung, die 0,1 n salzsauer sein soll, wird die Reagenslösung [1 *g* des Reagenses, gelöst in 100 *ccm* Wasser, dem 2 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) beigemischt sind] im Überschuß zugefügt. Nach einige Minuten langem Schütteln wird durch einen Glasfiltertiegel (G 1) oder durch ein ausgewogenes doppeltes Papierfilter filtriert und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat mit der nachstehend beschriebenen Reagenslösung keine Färbung mehr ergibt [Reagenslösung: 0,2 *g* CerIII-sulfat und 5 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) werden in 100 *ccm* Wasser gelöst. Mit dieser Lösung geben 2×10^{-6} *g* p-Aminoacetophenon in 1 *ccm* des Filtrates noch eine violette Färbung, größere Mengen einen violetten Niederschlag]. Das gefällte Komplexsalz von der Formel $(NH_2 . C_6H_4 . CO . CH_3)_2, PdCl_2$ wird bei 80° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Metall ist 0,2384. Man kann übrigens den Niederschlag auch zu Metall verglühen und als solches auswägen.

Beleganalysen für die Fällung des Palladiums aus reiner Palladosalzlösung sowie in Gegenwart einer Reihe von anderen Metall-Ionen werden angegeben. Für die Fällung aus reiner Palladiumchlorürlösung sind vier Analysenwerte mitgeteilt. Hierbei hat die Verfasserin 6—24 *mg* Palladium gefällt (Fällungsvolumina 20—50 *ccm*) und einen mittleren Fehler von — 0,8% erhalten. Der maximale Fehler betrug — 1,4%. Weiter wurde die Fällung in Gegenwart folgender Salze (jedes Salz für sich allein) geprüft: NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $Co(NO_3)_2$, $NiCl_2$; $AuCl_3$, $PtCl_4$, $RhCl_3$, $RuCl_3$, $IrCl_3$; $Ce_2(SO_4)_3$. Die Mengen an beigemischtem Fremdsalz betrugen bei den ersten neun Salzen (von unedlen Metallen) ein 50faches und mehr des Gehaltes an Palladiumchlorür, während von den Edelmetallsalzen ungefähr gleiche Mengen wie Palladiumsalz beigemischt wurden. Die Menge an CerIII-sulfat ist in der Zahlenaufstellung nicht angegeben. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen mit Beimischung von fremden Salzen sind, mit einer einzigen Ausnahme, in bezug auf die Selektivität der Fällungsmethode als gut zu bezeichnen. Mit Ausnahme des Versuches mit der CerIII-sulfat-Beimischung ergab sich bei der Fällung von 12 *mg* Palladium in keinem der Fälle ein Fehler, der — 1,2% überstieg. Der Fällungsversuch mit CerIII-sulfat-Beimischung

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1938, S. 1099. — [2]) R. Schöntal, Mikrochemie 24, 20 (1938); vgl. diese Ztschrft. 118, 116 (1939).

dagegen führte zu einem viel zu hohen Wert für Palladium, wodurch die Notwendigkeit aufgezeigt wird, daß Cer vor der Fällung des Palladiums zu entfernen ist. Zum Schluß wird noch darauf aufmerksam gemacht, daß bei Gegenwart anderer nicht mitfallender Metall-Ionen (s. o.) ein Überschuß an Fällungsmittel zugesetzt werden muß. Das Ausmaß jenes Überschusses hängt von der Natur des Begleitsalzes sowie vom Fällungsvolumen ab. Näheres darüber wird nicht angegeben. R. Reissner.

Arsen. Zur Arsenbestimmung in metallurgischen Agglomeraten geben N. M. Miloslawski, L. A. Ljubimowa und L. A. Belogorskaja[1]) ein Verfahren für Betriebslaboratorien an. Man mischt 5 *g* feingepulvertes Agglomerat mit 10 *g* eines Gemisches aus 1 Teil wasserfreier Soda, 2 Teilen Magnesiumoxyd und 0,3 Teilen Salpeter und erhitzt das Ganze in einem geräumigen Porzellantiegel 1 Stde. lang auf 700—800°. Nach dem Abkühlen bringt man den Tiegelinhalt (Sinterkuchen) in ein 600 *ccm*-Becherglas, versetzt mit 100 *ccm* Bettendorffscher Reagenslösung (gesättigte Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure) und 50 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) und erhitzt bis zur völligen Auflösung der Salzmasse. Hierauf kocht man noch 30 Min. lang schwach, filtriert durch einen Büchnertrichter auf Asbest und wäscht 10—12mal mit heißer verdünnter Salzsäure (1:5). Asbest samt Niederschlag bringt man in eine Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen, versetzt mit 50 *ccm* $^1/_{60}$ n-Jodlösung und schüttelt mehrfach. Nach 10 Min. soll der Niederschlag vollkommen weiß geworden sein. Dann wird die überschüssige Jodlösung mit Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke als Indikator zurücktitriert.

Ein Verfahren zur Entfernung von Arsen aus metallischem (technischem) Zink im Laboratorium gibt M. K. Fokina[2]) an. Die Reinigung soll so vollkommen sein, daß man das hierbei erhaltene Zink für die Arsenbestimmung nach Marsh verwenden kann. *Arbeitsvorschrift:* Man schmelzt 350—400 *g* des unreinen Zinks in einem Porzellantiegel. In die Metallschmelze trägt man 2—3 *g* metallisches Natrium ein und rührt mit einem Glasstab rasch um. Es bildet sich auf der Oberfläche der Metallschmelze eine pulverförmige Masse, die mit einem Porzellanlöffel abgeschöpft wird. Das Zusetzen von Natrium und das Abschöpfen wird 5—6mal wiederholt. Hernach trägt man das geschmolzene Zink in kaltes Wasser ein.

Zur jodometrischen Bestimmung von Arsenaten, Arseniten und Chloraten nebeneinander wird von A. B. Dranowski[3]) eine Betriebsmethode angegeben. Die zu untersuchende Lösung soll ein Volumen von 25 *ccm* haben und gegen Methylorange neutral reagieren. Man fügt dazu 1 *g* Natriumbicarbonat und titriert das dreiwertige Arsen mit 0,1 n-Jodlösung wie üblich. Die austitrierte Lösung, die nun das gesamte Arsen in der 5wertigen Form enthält, wird dann mit 2 *g* Kaliumjodid und 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad bei

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1184 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 192 (1939). — [2]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, Nr. 7, 42 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 666 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 108 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3278 (1938).

aufgelegtem Uhrglas so lange erhitzt[1]), bis die Lösung Wasserbadtemperatur angenommen hat. Dadurch ist das Chlorat zu Chlorid, das Arsenat zu Arsenit reduziert worden. Nach dem Abkühlen fügt man 20 *g* Natriumacetat hinzu und schwenkt einige Minuten um. Dadurch wird das eben gebildete Arsenit wieder zu Arsenat oxydiert (unter Verbrauch derselben Jodmenge, die vorher bei der Reduktion von Arsenat zu Arsenit in Freiheit gesetzt worden war), während eine dem Chlorat äquivalente Jodmenge in der Lösung zurückbleibt und mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung wie üblich gemessen wird. Zur austitrierten Lösung setzt man dann abermals 50 *ccm* konz. Salzsäure zu, läßt 5 Min. lang stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Durch die letzte Titration erhält man das Gesamtarsen. Die Arsenatmenge kann dann leicht durch Differenzbildung mit dem oben bei der Arsenittitration erhaltenen Wert ermittelt werden. R. Reissner.

Über die Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure, der arsenigen Säure und des Antimons berichten T. Nakazono und S. Inoko[2]). Sie untersuchen den Einfluß, den die Konzentration an freier Salzsäure auf die Titration der Ionen CNS', AsO_3''' und $Sb^{...}$ mit Bromatlösung ausübt. Sie kommen zu dem Schluß, daß bei der Titration unter Verwendung von Methylorange als Indikator folgende Konzentrationsbereiche in bezug auf die freie Salzsäure eingehalten werden müssen: Für die Bestimmung von CNS' 0,3—0,6 n, von AsO_3''' 0,3—2,0 n und von $Sb^{...}$ 1,3—2,0 n. Wird die Titration nicht unter Verwendung von Methylorange, sondern potentiometrisch durchgeführt, dann sind etwas größere Bereiche für die Salzsäurekonzentration zulässig: Für die Bestimmung von CNS' 0,3—3,0 n, von AsO_3''' 0,3—6,0 n und für die Bestimmung von $Sb^{...}$ 1,3—6,0 n. Das potentiometrische Verfahren ist dem Verfahren mit Methylorange überlegen. R. Reissner.

Die Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn in Blei-, Zinn- und Kupferlegierungen ist Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von J. A. Scherrer[3]). Auf der Suche nach der genauesten und verläßlichsten Arbeitsweise gelangte der Verfasser zu den nachstehenden Arbeitsvorschriften. Grundsätzlich Neues wird darin weniger gebracht als vielmehr Verbesserungen und Verfeinerungen bereits bekannter Methoden vor allem in apparativer Hinsicht. Grundsätzlich neu ist die Abscheidung der Hauptmenge Blei als Sulfat in Gegenwart von Flußsäure, die ein Mitfallen von Arsen, Antimon und Zinn mit dem Bleisulfat verhindert. Die Bestimmung der drei Sulfosäuren selbst erfolgt nach bekannten Arbeitsweisen durch Titration, nachdem eine Trennung aller drei Bestandteile durch Destillation vorangegangen ist.

A. Arbeitsgang bis zur destillationsfertigen Lösung.

1. Für Babbittmetall, Schriftmetall und Lot. Die Menge der Einwage ist so zu wählen, daß nicht mehr als 5 *g* Blei, 100 *mg* Antimon

[1]) Im Referat des Chem. Zentrbl. heißt es wörtlich: „und erhitzt auf dem Wasserbad bis fast zum Sieden". — [2]) Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. I **26**, 303 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2624 (1938). — [3]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards, Res. Paper RP 1116, **21**, 95 (1938).

und 200 *mg* Zinn zur Untersuchung gelangen. Sind die zu bestimmenden Antimon- und Zinnmengen sehr gering, so nimmt man mehrere Einwagen von je 5 *g*; man muß nur darauf sehen, daß die Lösung der Sulfosäuren, die schließlich zur Destillation gelangt, nicht mehr als etwa 10 *ccm* konz. Schwefelsäure enthält, was bei der Bemessung der zuzusetzenden Schwefelsäuremengen zu berücksichtigen ist. Die Einwage bringt man in eine Platinschale (200 *ccm*), fügt 50 *ccm* destilliertes Wasser, 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 10 *ccm* Flußsäure (48% HF) zu und erhitzt die Schale bei aufgelegtem Platin- oder Golddeckel auf dem Wasserbad. Ist die Legierung vollständig in Lösung gegangen, so entfernt man den Deckel (abspülen!) und erhitzt noch so lange, bis keine Stickoxyde mehr entwickelt werden. Man nimmt die Schale vom Wasserbad und setzt vorsichtig 16 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1:1) zu. Nach gründlichem Umrühren mit einem Platinstab wird 30 Min. oder länger absitzen gelassen, hernach durch einen Hartgummitrichter filtriert und das Filtrat in einer Platinschale aufgefangen. Der Niederschlag wird mit einer Flüssigkeit, bestehend aus 25 *ccm* destilliertem Wasser, 5 *ccm* konz. Salpetersäure, 5 *ccm* Flußsäure (48%ig) und 2 *ccm* konz. Schwefelsäure, in Anteilen zu je 5 *ccm* gewaschen. Zuletzt wird noch zweimal mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingedampft. Um Spuren von Arsen, Antimon und Zinn, die sich noch im Bleisulfatniederschlag befinden, nach Möglichkeit zu gewinnen, kann man mit dem Niederschlag wie folgt verfahren: Man spült ihn mit Wasser vom Filter in ein Becherglas, versetzt dort mit 20 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) und schwenkt kräftig um. Dann fügt man so lange 40%ige Natronlauge hinzu, bis die Lösung alkalisch und alles Bleichlorid in Lösung gegangen ist. Nun setzt man unter beständigem Umschwenken 20 *ccm* einer gelben Lösung von Natriumsulfid zu (250 *g* farbloses Natriumsulfid werden in 1 *l* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 20 *g* Schwefelblumen versetzt; die Mischung wird dann unter gelegentlichem Umschwenken so lange stehen gelassen, bis sie eine hellgelbe Färbung angenommen hat). Nach der Zugabe des Natriumsulfids wird mit Wasser auf etwa 300 *ccm* verdünnt und wenigstens 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf wird filtriert und mit einer 2%igen gelben Lösung von Natriumsulfid gewaschen. Der Niederschlag wird beiseite gelegt. Das Filtrat neutralisiert man mit Eisessig und setzt darüber hinaus noch 5 *ccm* Eisessig im Überschuß zu. Dann leitet man 5—10 Min. lang Schwefelwasserstoff durch die Lösung und läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen. Man filtriert durch ein Papierfilter und wäscht mit einer 1%igen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Essigsäure. Filter samt Niederschlag wird aufgehohen.

Die Hauptlösung (Filtrat der Bleisulfatfällung) wird bis zum beginnenden Rauchen der Schwefelsäure eingedampft. Dann läßt man etwas abkühlen, spült die Wandungen der Schale ab und dampft abermals bis zum Rauchen der Schwefelsäure ein. Hierauf bringt man die Lösung mit möglichst wenig Wasser in einen Kjeldahlkolben und vertreibt durch Erhitzen unter Umschwenken über freier Flamme das Wasser. Das Filter mit den aus dem Bleisulfat zurückgewonnenen Spuren an Arsen,

Antimon und Zinn kann nun an dieser Stelle zur Lösung in den Kolben gegeben werden. Man läßt in diesem Falle nach der Zugabe noch etwas stehen und fügt dann etwa 25 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,4) hinzu. Unter beständigem Umschwenken wird nun über freier Flamme erhitzt, bis die Hauptmenge der Salpetersäure vertrieben ist und die Lösung eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Dann fügt man nochmals einige Kubikzentimeter konz. Salpetersäure hinzu und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Salpetersäure vollständig vertrieben ist und die Schwefelsäure zu rauchen beginnt. Sollte sich dabei die Lösung dunkel färben, so muß von neuem Salpetersäure zugesetzt und abgeraucht werden. Dieser Prozeß ist gegebenenfalls so lange zu wiederholen, bis alle organische Substanz zerstört ist und nach dem Abrauchen eine farblose oder fast farblose Lösung zurückbleibt. Man kühlt dann die Lösung etwas ab, setzt etwa 10 *ccm* destilliertes Wasser zu und verdampft nochmals bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Hierauf fügt man 0,2 *g* Schwefelblume hinzu und kocht etwa 10 Min. gelinde. Nach Erkalten der Lösung fügt man 25 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) hinzu und rührt bis zur vollständigen Auflösung der Salze. Nun wird durch ein grobporiges Filter filtriert und mit 20 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) gewaschen. Das erhaltene Filtrat wird hierauf mit konz. Salzsäure in die Destillationsapparatur übergespült. Man verwende hierzu so viel Salzsäure, daß das zu destillierende Gemisch schließlich ein Volumen von 100 *ccm* besitzt.

2. Für Zinnlegierungen. Von der Legierung, die kein oder nur wenig Blei enthalten darf, wird eine solche Menge eingewogen, daß nicht mehr als 100 *mg* Antimon und 200 *mg* Zinn zur Analyse gelangen. Wenn nur das Antimon allein bestimmt werden soll, kann die Einwage auch bis zu 500 *mg* Zinn enthalten. Größere Mengen an Zinn jedoch stören die Destillation des Antimons. Die Einwage bringt man in einen Kjeldahlkolben (300 *ccm*), fügt vorsichtig 20 *ccm* verd. Salpetersäure (1:1) zu und erhitzt das Ganze bis zur völligen Zersetzung der Legierung. Nach dem Abkühlen setzt man 8 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) zu und erhitzt über freier Flamme bis zur völligen Vertreibung der Salpetersäure, d. h. bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Die weitere Behandlung bis zur destillationsfertigen Lösung erfolgt nun genau nach der gleichen Vorschrift wie oben im Falle der Bleilegierungen.

3. Für Kupferlegierungen. Um eine quantitative Abscheidung des Arsens und Antimons zusammen mit dem Zinn (als Metazinnsäure) zu erreichen, muß die Bedingung erfüllt sein, daß mengenmäßig wenigstens zehnmal soviel Zinn wie Arsen und Antimon zusammengenommen im Analysengut vorliegt. Ist der Gehalt an Zinn ein zu geringer, so muß eine entsprechende Menge reines Zinn vorher zugesetzt werden. Da jedoch bei der Arsen- und Antimondestillation höchstens 0,5 *g* Zinn anwesend sein dürfen, so ergibt sich daraus, daß die Einwage höchstens 50 *mg* Arsen und Antimon enthalten darf. Soll endlich auch das Zinn der Destillation unterworfen werden, so dürfen in der Einwage nicht mehr als 200 *mg* Zinn vorliegen. Die eingewogene Legierung (1—5 *g*) wird in einem

Becherglas (250 *ccm*) mit 20—50 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1:1) versetzt und mit einem Uhrglas bedeckt. Die Lösung wird bis zur Vertreibung der Stickoxyde gekocht, hierauf mit 150 *ccm* heißem Wasser versetzt und auf dem Wasserbade mehrere Stunden oder über Nacht stehen gelassen. Danach wird durch ein feinporiges Filter filtriert und mit heißer verdünnter Salpetersäure (1:99) gewaschen. Filter samt Niederschlag wird in einen Kjeldahlkolben geworfen; sodann wird weiter wie unter 1. verfahren.

B. Die Destillation von Arsen, Antimon und Zinn.

1. Die Destillationsapparatur. Die Apparatur (Abb. 26) ähnelt in ihrem Aufbau anderen bereits bekannten Apparaten[1]). Ein wesentlicher Fortschritt besteht jedoch darin, daß jede Gummidichtung und sogar jeder Schliff vermieden wird. Durch den Tropftrichter A (Rauminhalt 50 *ccm*) wird zuerst das zu destillierende Gemisch, später die konz. Salzsäure zulaufen gelassen; der übermäßig lange Stiel dient dazu, den während des Betriebes im Innern der Apparatur herrschenden Druck durch einen entsprechenden Gegendruck der Flüssigkeitssäule zu überwinden. Die Länge des Stieles ist 25 *cm*, das Ende besitzt einen Durchmesser von 3—4 *mm*. Die Erweiterung B trägt einen seitlichen Ansatz, der zum Einleiten des Kohlendioxyds dient. Der Destillationskolben C selbst hat ein Fassungsvermögen von 200 *ccm*. Das in den Hals des Kolbens seitlich einmündende Zufluß- und Einleitungsrohr, sowie das von oben einmündende Einführungsrohr für das Thermometer enden 3 *mm* über dem Boden des Kolbens. Der Abstand zwischen dem seitlichen Ansatz, der die Verbindung mit dem Kühler D herstellt, und dem Boden des Kolbens beträgt 17 *cm*. Der Kolben wird zum Erhitzen auf Asbestpappe, die in der Mitte ein ausgeschnittenes, kreisrundes Loch besitzt, aufgestellt, so daß nur der unterste Teil des Kolbens von der freien Flamme bespült wird. Der Apparat wird zur Destillation aller drei Sulfosäuren benutzt.

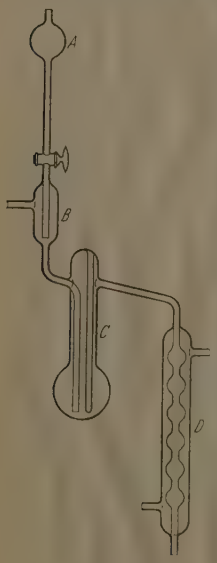

Abb. 26.

2. Die Destillation des Arsens wird wie folgt durchgeführt. Die nach den unter A angegebenen Vorschriften bereitete Lösung befindet sich fertig zur Destillation im Kolben. Man stellt den Kohlendioxydstrom auf sechs bis acht Blasen in der Sekunde ein. Dann wird erhitzt, so daß der Kolbeninhalt ruhig siedet. Das Sieden wird so lange fortgesetzt, bis das Flüssigkeitsvolumen im Kolben nur mehr 50 *ccm* beträgt. Die

[1]) Siehe z. B.: H. Biltz u. W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 2. Aufl., S. 339 (1937).

Temperatur im Innern des Kolbens soll während des ganzen Destillationsprozesses auf 110—111° C konstant gehalten werden; dementsprechend hat die Dosierung des Kohlendioxydstromes während der Destillation zu erfolgen. Das Destillat wird in 50—100 *ccm* Wasser aufgefangen. Das Ende des Kühlrohres muß in dieses eintauchen. Gelangt nicht mehr als 1 *mg* Arsen zur Destillation, so genügt ein einmaliges Überdestillieren. Ist dagegen mehr Arsen anwesend, so muß die Destillation wiederholt werden. Man ersetzt in diesem Falle die Vorlage durch eine neue, läßt 25 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) zufließen und destilliert wie vorher. Wenn es sich um Analysen von größter Genauigkeit handelt, so muß, vor allem, wenn zugleich große Mengen Antimon anwesend sind, das gesammelte Arsendestillat nochmals destilliert werden.

3. Die Destillation des Antimons erfolgt aus obigem Destillationsrückstand. Zu der im Kolben verbliebenen Lösung fügt man 7 *ccm* 85%ige Phosphorsäure hinzu, drosselt den Kohlendioxydstrom etwas und erhitzt, bis die Temperatur im Innern des Kolbens auf 155° C gestiegen ist. Dann läßt man konz. Salzsäure (D 1,19) mit einer Geschwindigkeit von 30—40 Tropfen in der Minute zufließen, während man die Temperatur im Innern des Kolbens auf 155—165° C konstant hält. 100 *mg* Antimon erfordern 150—175 *ccm* konz. Salzsäure zum Abdestillieren.

4. Zur Destillation des Zinns aus dem Destillationsrückstand des Antimons wird die Temperatur des Kolbeninnern auf 140° C gesenkt, der Kohlendioxydstrom etwas gedrosselt und ein Gemisch, bestehend zu $^3/_4$ des Volumens aus konz. Salzsäure (D 1,19) und zu $^1/_4$ aus konz. 48%iger Bromwasserstoffsäure, mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 Tropfen in der Minute zufließen gelassen. Während des Destillationsprozesses muß die Temperatur des Kolbeninhalts auf etwa 140° C konstant gehalten werden. 100 *mg* Zinn erfordern zu ihrem Übergang 125 *ccm* des Säuregemisches.

C. Die Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn in den Destillaten.

1. Im Arsendestillat wird das Arsen durch Titration mit 0,01 n-Jodlösung bestimmt. Zu diesem Zweck wird das Destillat vorerst mit Natronlauge neutralisiert, mit Salzsäure schwach angesäuert und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wird mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung bis zum Neutralpunkt versetzt und darüber hinaus noch ein Überschuß von 20 *ccm* zugefügt. Die Titration erfolgt wie üblich.

2. Das Antimondestillat wird mit Ammoniak neutralisiert und mit Salzsäure so angesäuert, daß auf 100 *ccm* Lösung 3 *ccm* konz. Säure kommen. Das Antimon wird nun als Sulfid gefällt und dieses auf ein Papierfilter filtriert. Das Filter samt Niederschlag wird in einen Kjeldahlkolben gebracht und dort, wie schon früher genau beschrieben, mit Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt. Nachdem die Lösung zur Reduktion des Antimons mit Schwefel gekocht worden ist, wird die erkaltete Lösung mit 30 *ccm* Wasser versetzt und so lange gekocht, bis das Wasser etwa zur

Hälfte abdestilliert ist. Zu der so von Schwefeldioxyd vollständig befreiten Lösung fügt man 25 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19), mischt sorgfältig und filtriert durch ein weitporiges Filter. Kolben und Filter werden mit 60 *ccm* Salzsäure (1:3) gewaschen. Das Filtrat, das nun insgesamt 25 *ccm* konz. Salzsäure enthalten soll, wird auf 300 *ccm* verdünnt, 5 Min. gekocht und auf 10^0 C abgekühlt. Die Titration erfolgt wie üblich mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung.

3. Das Zinndestillat wird in einen Erlenmeyerkolben gebracht und so lange mit Wasser versetzt, bis die Lösung annähernd 30 Vol.-% von dem oben erwähnten Salzsäure-Bromwasserstoffsäuregemisch enthält. Das Zinn wird hierauf durch 30 Min. langes Kochen mit überschüssigem, analysenreinem Blei reduziert und die Lösung auf 10^0 C abgekühlt. Schließlich titriert man mit 0,1 n-Jodlösung gegen Stärke als Indikator. Während reduziert, abgekühlt und titriert wird, muß ein Strom von Kohlendioxyd durch den Kolben geleitet werden.

Die vorangehenden Arbeitsvorschriften wurden an Hand synthetischer Gemische auf ihre Verläßlichkeit geprüft. An Gemischen, die Bleilegierungen entsprachen, wurde in einer Reihe von Versuchen die Methode der Abscheidung des Bleisulfats in Gegenwart von Flußsäure erprobt. Es ergaben sich durchweg Abweichungen von nur wenigen Zehntelmilligrammen gegenüber dem Sollwert. Bei zwei Versuchen, die ebenfalls nach der vom Verfasser angegebenen Methode durchgeführt wurden, betrugen die im Bleisulfat zurückgebliebenen Mengen an Arsen, Antimon und Zinn zusammen bloß 0,1 bzw. 0,2 *mg*. Dahingegen ergaben zwei andere Versuche, bei denen das Bleisulfat ohne Flußsäurezusatz gefällt worden war, zurückgehaltene Mengen von 2—4 *mg*.

Beleganalysen von synthetischen Gemischen, die Zinnlegierungen entsprachen, ergaben ebenfalls vollkommen einwandfreie Antimonwerte, aber nur dann, wenn sich nicht mehr als 0,5 *g* Zinn im Analysengute befanden. Bei Anwesenheit von über 2 *g* Zinn konnten bereits Verluste an Antimon bis zu 2,2 *mg* beobachtet werden.

Analysen von Blei, Zinn, Antimon und Kupfer enthaltenden Legierungen, die einerseits nach der vom Verfasser beschriebenen Arbeitsweise, andererseits nach der Methode der direkten Titration durchgeführt wurden (d. h. bei denen die Titration von Antimon und Zinn sofort nach der Auflösung in Schwefelsäure und Kaliumsulfat erfolgte), erwiesen gleichfalls die Überlegenheit der vom Verfasser angegebenen Arbeitsweise. Es zeigte sich, daß bei der direkten Titration die Werte für das Antimon meist zu hoch, die Werte für das Zinn meist zu niedrig ausfielen. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden nach Angabe des Verfassers auch an synthetischen Gemischen erzielt.

Zum Schluß sei noch auf die Methode der Reduktion des Antimons zur dreiwertigen Stufe, die nach Anweisung des Verfassers mit Schwefel in konzentriert schwefelsaurer Lösung vorgenommen wird, hingewiesen. Der Schwefel bietet in mancher Hinsicht große Vorteile gegenüber den anderen sonst gebräuchlichen Reduktionsmitteln. R. Reissner.

Mangan[1]). *Gewichtsanalyse.* Zur Bestimmung des Mangans auf gewichts- und maßanalytischem, sowie auf colorimetrischem Wege nach eingehender Erörterung aller Verfahren beschreibt R. G. Harry[2]) eine eigene Methode. 0,5 *g* eines manganhaltigen Erzes löst man gemeinsam mit 0,5 *g* Eisendraht in konz. Salzsäure. Nach Oxydation mit einigen Tropfen Salpetersäure wird die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Salzsäure aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von 14 *ccm* 50%iger Schwefelsäure wiederum bis auf ein Volumen von 2 *ccm* vorsichtig abgeraucht. Nach völligem Abkühlen löst man die Sulfate in wenig kochendem Wasser, verdünnt die Lösung auf 500 *ccm* und fügt 50 *ccm* frisch bereiteter 12,5%iger Ammoniumpersulfatlösung hinzu. Man kocht die gesamte Flüssigkeit 15 Min. lang auf und wiederholt die Zugabe von Ammoniumpersulfat sowie das Aufkochen. Hierdurch wird das Mangan völlig als manganige Säure $[MnO(OH)_2]$ ausgefällt, diese nach Filtration in eingestellter Ammonium-EisenII-sulfatlösung aufgelöst und der Überschuß an letzterer mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Blei, Kupfer, Zink und Calcium[3]) bis zu 4% stören die Bestimmung nicht; jedoch beeinträchtigen besonders Wolfram und in geringerem Maße auch Zinn, Titan und Kobalt, sowie die Elemente: As, Sb, Bi, V, Cr oder Ni die genaue Erfassung des Mangans.

Über die Bestimmung von Mangan neben Eisen mit Hilfe von Urotropin oder Kaliumbromat berichtet W. F. Stefanowski[4]). Nach der von P. Ray und A. K. Chattopadhya[5]) angegebenen Ausfällung des EisenIII-hydroxyds mit Hexamethylentetramin schlägt man das Mangan als Manganammoniumphosphat nieder.

Nach dem von I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[6]) angegebenen Verfahren oxydiert man das Mangan in salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Zinksulfat am besten mit einem großen Überschuß an Kaliumbromat. Das ausgefällte ManganIV-oxyd wird zweckmäßig jodometrisch erfaßt. Eine Abtrennung des Eisens durch Zinkoxyd erübrigt sich.

Nach Ansicht des Verfassers ist die letztere neben der potentiometrischen die beste Methode, insbesondere wenn Kupfer, Nickel, Vanadin und Chrom zugegen sind.

Die Manganbestimmung im Manganborat führt L. M. Larsen[7]) in der Weise durch, daß er das Mangan aus alkalischer Lösung niederschlägt und wie üblich bestimmt, während das Borat-Ion sich im Filtrat befindet.

Maßanalyse. Die maßanalytische Bestimmung großer Mengen Mangan führt F. W. Scott[8]) in der Weise aus, daß er die Probe-

[1]) In diesem Bericht werden neben neueren Arbeiten auch solche älteren Datums behandelt, so daß sich ein Überblick über die Forschungen in den letzten 6–8 Jahren ergibt. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, 434 T (1931). — [3]) R. G. Harry, Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 24 T (1932). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1288 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1409 (1935). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **78**, 133 (1929). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 181 (1929). — [7]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 4, 10 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2187 (1931). — [8]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 6, 6 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 818 (1933).

substanzen in Salpetersäure löst und das anwesende Mangan mit Kaliumchlorat zu ManganIV-oxyd oxydiert. Das letztere reduziert man mit eingestellter, schwefelsaurer Wasserstoffperoxydlösung und titriert den Überschuß mit Permanganat zurück. Untersucht wurden in dieser Hinsicht Ferromangan, Spiegeleisen und basische Martinofenschlacke, letztere nach Beseitigung der Kieselsäure.

Die bekannte Persulfat-Arsenitmethode zur Bestimmung des Mangans ändern E. B. Sandell, I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[1]) in der Weise ab, daß sie die Permanganat-Ionen in schwefelsaurer Lösung durch eine äquimolekulare 0,05 n-Lösung an Natriumarsenit und -nitrit zu MnganII-Ionen reduzieren. Mit Rücksicht auf das Nitrit-Ion läßt man die Titerlösung nicht zu schnell zu der schwefelsauren permanganathaltigen Flüssigkeit zufließen, deren Normalität an Schwefelsäure über 3 betragen muß.

Nicht gestört wird diese Titration durch Vanadin, Chrom, Molybdän und Nickel. Silber-Ionen sind durch Salzsäure oder Kochsalzlösung in geringem Überschuß auszufällen; ebenso beeinträchtigen Ammonium-Ionen und freier Kohlenstoff die Manganbestimmung. In Gegenwart von Eisen soll die zu untersuchende Flüssigkeit höchstens 0,015% Mangan enthalten.

Die Verfasser geben noch eine genauere Vorschrift zur Titration des Mangans in Stählen; Einzelheiten ersieht man aus der Originalarbeit.

Die Persulfat-Arsenitmethode zur Manganbestimmung in Eisenlegierungen wird von W. F. Stefanowski und O. M. Libman[2]) abgeändert. Zu 10 *ccm* eingestellter Kaliumpermanganatlösung gibt man 1 *g* Elektrolyteisen von bekanntem Mangangehalt und löst dieses unter Erwärmen in einer Mischung aus 3 *ccm* konz. Schwefelsäure, 3,75 *ccm* 85%iger Phosphorsäure, 7,5 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,42) und 18,75 *ccm* Wasser auf. Nach Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser oxydiert man die durch Reduktion gebildeten, niederen Manganoxyde in bekannter Weise durch Aufkochen mit 24%iger Ammoniumpersulfat- und 0,1 n-Silbernitratlösung zu Übermangansäure. Die Silber-Ionen fällt man nach dem Erkalten mit 0,2 n-Kochsalzlösung aus und titriert nach Zugabe von 10 *ccm* 12 n-Schwefelsäure die Permanganat-Ionen unter kräftigem Rühren mit einer Maßflüssigkeit, die 0,05 normal an Natriumnitrit und an -arsenit ist. Gegen Ende der Titration wartet man 5—6 Min. und titriert von hier ab tropfenweise, indem man nach Zusatz je eines Tropfens die gesamte Flüssigkeit 2 Min. lang sich selbst überläßt. Auf diese Weise stellt man die Natriumnitrit-Arsenitlösung gegen die oben erwähnte Kaliumpermanganatlösung ein.

Jetzt erst löst man 0,9—1,1 *g* des zu untersuchenden Stahles in der ebenfalls bereits erwähnten Säuremischung und verfährt zur Manganbestimmung im übrigen wie angegeben. Die Analyse von Gußeisen hingegen erfordert eine vorherige Filtration des Kohlenstoffs. Ein Gehalt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 256 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) 5, 1377 (1936); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 3950 (1938).

von mehr als 1% Chrom stört die Mangantitration durch Bildung von Dichromsäure ($H_2Cr_2O_7$).

Über die bekannte volumetrische Manganbestimmung mit Kaliumpermanganat aus neutraler Lösung berichten J. Leroide und A. Bruiltet[1]). Um eine Adsorption des gebildeten MnanIV-oxyds an MnanII-Ionen weitgehend zu verhindern, wird der Probeflüssigkeit vor der Titration Kalium- oder Natriumsulfat in großer Menge zugesetzt. Zu einer Auflösung von 50 *g* Kaliumsulfat oder 90 *g* krystallisiertem Glaubersalz in 500 *ccm* Wasser gibt man nach dem Erhitzen zum Sieden 10 *ccm* der etwa 0,1 n-Mangansalzlösung und kocht die gesamte Flüssigkeit wieder auf. Man titriert sie mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung, bis nach 4minutigem Aufkochen eine Rosafarbe erkennbar ist. Bei einer Übertitration ist es statthaft, den Überschuß an Permanganat mit eingestellter Mangansulfatlösung zurückzumessen.

Wie die Verfasser bemerken, wird diese Manganbestimmung durch größere Mengen an EisenIII-salzen oder an Kochsalz gestört.

Über die jodometrische Bestimmung von Mangan neben Chrom berichtet J. H. van der Meulen[2]). In einem aliquoten Teil der beide Metalle enthaltenden Lösung oxydiert man mit Hilfe von Kaliumpersulfat in Gegenwart von Silber-Ionen sowie von Phosphorsäure und Flußsäure das Mangan zu Übermangansäure und das Chrom zu Chromsäure. Zur Zersetzung des überschüssigen Persulfats kocht man die gesamte Flüssigkeit auf, versetzt sie nach dem Abkühlen mit Kaliumjodid und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung. Der Verbrauch ergibt die Summe von Mangan und Chrom.

Zur Erfassung des Chroms selbst oxydiert man in einer weiteren Probe ohne Zusatz von Phosphorsäure und Flußsäure das Mangan im wesentlichen zu Dioxyd und das Chrom zu Chromsäure. Die nur in geringer Menge entstehende Übermangansäure reduziert man mit m-Mangansulfat- oder m-Mangannitratlösung ebenfalls zu MnanIV-oxyd und filtriert den gesamten Braunstein in einen Schott-Glasfiltertiegel Nr. 4 ab. Im Filtrat wird die Chromsäure allein, wie oben beschrieben, jodometrisch erfaßt.

Vorhandene EisenIII-Ionen stören nicht, da sie im ersteren Fall mit Phosphorsäure und Flußsäure Komplexverbindungen eingehen und im letzteren mit dem Mangandioxyd zusammen als Hydroxyd oder basisches Salz ausgefällt werden.

Die Frage nach der Bestimmung des „wahren" und des „formalen" Mangandioxydgehaltes im Braunstein wird von H. Ditz[3]) erörtert. Natürlicher Braunstein enthält neben MnanIV-oxyd (MnO_2) wechselnde Mengen MnanIII-oxyd (Mn_2O_3), einen sehr geringen Gehalt an MnanII-MnanIV-oxyd (Mn_3O_4), sowie eine kleinere Menge an EisenIII-oxyd (Fe_2O_3) und an EisenII-EisenIII-oxyd

[1]) Bull. Soc. chim. de France (5) **2**, 740 (1935). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 369 (1932). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **219**, 113 (1934).

(Fe_3O_4). Die üblichen maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfassen nicht nur das reine MnanganIV-oxyd, dessen Prozentsatz als „wahrer" Mangandioxydgehalt bezeichnet wird, sondern auch MnanganIII-oxyd und MnanganII-MnanganIV-oxyd. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß bei der Ausführung dieser Verfahren das vorhandene EisenII-EisenIII-oxyd stets auf Kosten des verfügbaren Sauerstoffs zu EisenIII-oxyd oxydiert wird. Der noch verbleibende Anteil des aktiven Sauerstoffs wird im allgemeinen als „formaler" Mangandioxydgehalt ausgedrückt.

Nach einer ausführlichen Erörterung der bisherigen Methoden, den „wahren" neben dem „formalen" Mangandioxydgehalt zu bestimmen, kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß allen Verfahren unvermeidliche Fehlerquellen anhaften.

Die Bestimmung von Manganat- neben Permanganat-Ionen führen A. I. Malkow, I. U. Mischustin und I. A. Kasarnowski[1]) in der Weise aus, daß sie einerseits die etwa 0,1 n-Lösung durch Schütteln mit ausgeglühtem Kaolin von MnanganIV-oxyd befreien, das aus dem Manganat infolge Disproportionierung herrührt. Nach Filtration enthält die Flüssigkeit nur Permanganat-Ionen, und zwar die Summe aus dem vorhandenen und dem durch Zersetzung des Manganats entstandenen Anteil. In einer anderen Probe wird das gesamte Mangan durch alkalische Formiatlösung in der Hitze zu Braunstein reduziert und letzterer nach Zugabe von Kaliumjodid und Schwefelsäure mit Thiosulfatlösung titriert. Beide Daten ermöglichen die indirekte Berechnung der genannten Anionen.

Nach einem zweiten Vorschlag kann man die Urlösung sogleich mit eingestellter Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung reduzieren und das entstandene MnanganII-Ion nach Volhard titrieren.

Zur Bestimmung des Mangans in Erzen und Legierungen schmelzt I. Majdel[2]) 1 *g* Substanz im Nickel- oder Eisentiegel mit etwa 6 *g* Natriumperoxyd, bis ein klarer Schmelzfluß entsteht. Nach dem Abkühlen laugt man den Schmelzkuchen vorsichtig mit Wasser aus und reduziert entstandenes Manganat oder Permanganat durch Aufkochen mit einigen Tropfen Alkohol. Ohne zu filtrieren setzt man der Flüssigkeit 50 *ccm* 0,1 n-Oxalsäurelösung und 50 *ccm* Schwefelsäure (1:5) zu und erwärmt sie bis zur völligen Auflösung des MnanganIV-oxyds. Den Überschuß an Oxalsäure nimmt man wie üblich mit eingestellter Permanganatlösung zurück. Durch Eisen und Nickel hervorgerufene, störende Färbungen beseitigt man durch Zugabe von Phosphorsäure (D 1,7).

Über die Bestimmung des Mangans in Eisen, Stahl und Erzen berichtet M. Sekino[3]). Nach Auflösung der Substanzprobe in Salpetersäure und nach Zugabe von Natriumwismutat erhitzt man die Untersuchungslösung zur Oxydation des Mangans, das hierbei in die

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) **7**, 601 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 2923 (1930). — [2]) Arhiv za Hemiju i Farmaciju **5**, 45 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 473 (1931). — [3]) Bull. Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo **12**, 61 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1498 (1934).

7wertige Stufe übergeht. Um etwa vorhandene organische Substanz völlig zu zersetzen, kocht man die gesamte Flüssigkeit mit Wasserstoffperoxyd noch kurze Zeit auf. Die gebildeten Permanganat-Ionen werden unter Einhaltung gewisser Konzentrationen und Temperaturen in bekannter Weise mit EisenII-Ammoniumsulfat titriert.

Über die volumetrische Manganbestimmung in Stahl, Gußeisen, Ferrolegierungen und Manganerzen nach der bekannten Persulfat-Arsenitmethode liefert D. Lombardo[1]) einige Bemerkungen. Es handelt sich um die Beeinflussung der Genauigkeit dieses Verfahrens durch die Kochdauer sowie durch die Konzentration des Mangans, Arsenits, Silbernitrats und Ammoniumpersulfats. An einigen Spezialstählen werden die Analysenwerte in Abhängigkeit vom Gehalt an Chrom und Kobalt erörtert.

Über die Durchführung von Kobalt- und Manganbestimmungen im Stahl mit Hilfe von Zinkoxyd, das eine Spur Soda als Verunreinigung enthalten kann, berichtet J. I. Hoffman[2]). Für die Bestimmung je eines der beiden Metalle wird eine Sondereinwage gewählt.

Zur quantitativen Feststellung des Kobalts dampft man die zu untersuchende Lösung des Stahles mit Salpetersäure ein und fällt nach Aufnehmen des Rückstandes in Wasser das gesamte Eisen als Hydroxyd mit Zinkoxydaufschlämmung aus. Nach Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages versetzt man das Filtrat mit einer Lösung von 1 *g* α-Nitroso-β-naphthol in 15 *ccm* Essigsäure, welches zur Erfassung von 0,025 *g* Kobalt vollkommen ausreicht. Den Kobaltniederschlag filtriert man nach etwa 30—120 Min. ab und wäscht es mit heißer Salzsäure und anschließend mit heißem Wasser aus. Beim Verglühen des Niederschlages auf 750 bis 900° C erhält man KobaltII-KobaltIII-oxyd (Co_3O_4). Da nach Wägung dieser Verbindung die Ergebnisse für Kobalt stets um 0,1—0,3% zu niedrig ausfallen, löst man das Oxyd wieder auf und verglüht es nach der Ausfällung des Kobalts in der geschilderten Weise abermals zu Oxyduloxyd. Ohne zu wägen reduziert man dieses im Wasserstoffstrom zu metallischem Kobalt und erhält jetzt einwandfreie Ergebnisse.

Zur Manganbestimmung löst man den Stahl in Schwefelsäure und dampft die erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure weitgehend ein. Nach Ausfällung des Eisens mit Zinkoxydaufschlämmung erfaßt man im Filtrat die MnganII-Ionen nach der bekannten Wismutatmethode.

Ergänzend bemerkt der Verfasser, daß mit Hilfe von Zinkoxyd außer Eisen die Elemente: Al, Ti, Zr, Sn, P, As, V, Cr, W, U sowie die Hauptmenge an Kupfer, Molybdän und Silicium beseitigt werden. Sind Kupfer, Molybdän, Silicium wie auch Blei und Antimon in großer Menge vorhanden, so kann man sie stets im Filtrat nachweisen.

Zur Manganbestimmung im Manganstahl löst J. H. Spillane[3]) 0,5 *g* in 25 *ccm* verdünnter Salpetersäure, versetzt die Lösung nach Zugabe

[1]) Metallurgia ital. **25**, 415 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3461 (1933). — [2]) Bureau Standards Journ. Res. **7**, 883 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2209 (1932). — [3]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 6, 10 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2209 (1932).

von 50—60 *ccm* konz. Salpetersäure mit 1—2 *g* Kaliumchlorat und dampft die gesamte Flüssigkeit auf die Hälfte ein. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 200 *ccm* Wasser reduziert man das ausgeschiedene ManganIV-oxyd mit einem gemessenen Überschuß an Wasserstoffperoxydlösung und titriert die nicht verbrauchte Menge der letzteren mit Kaliumpermanganat zurück. Über Ansetzen und Einstellen der Maßflüssigkeiten gibt die Originalarbeit Auskunft.

Eine genaue Manganbestimmung in Kobaltstählen schlägt F. Spindeck[1]) vor. Zu diesem Zweck löst man 1—2 *g* in Salzsäure (D 1,12), oxydiert das Eisen mit Salpetersäure (D 1,4) und dampft die Lösung ein. Nach Aufnehmen des Rückstandes in wenig Salzsäure (D 1,12) und nach Verdünnung kocht man die gesamte Flüssigkeit auf und spült sie in einen 1 *l*-Meßkolben über. Anschließend läßt man sie völlig erkalten, füllt den Inhalt nach Zugabe von Zinkoxyd mit Wasser zur Marke auf und schüttelt das Gemenge wie üblich kräftig durch. Nach Filtration durch ein trocknes Filter werden 200 bzw. 100 *ccm* der klaren Lösung in einem 750 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 20 *ccm* Salzsäure (D 1,12) und einer ausreichenden Menge Brom versetzt, das man unter häufigem Umschwenken 10 Min. lang einwirken läßt. Nach Zugabe von Ammoniak im Überschuß und nach dem Aufkochen der Flüssigkeit fällt das gesamte Mangan als Dioxydhydrat aus, das man nach kurzem Absitzenlassen filtriert und heiß auswäscht. Den Niederschlag löst man unter Reduktion mit Mohrschem Salz oder Wasserstoffperoxyd in Schwefelsäure und oxydiert 2wertiges Eisen mit Salpetersäure (D 1,2). Nach Verkochen der Nitrosen werden die Mangan-Ionen in Gegenwart von Silbernitrat mit Ammoniumpersulfat zu Übermangansäure oxydiert, die man in bekannter Weise mit arseniger Säure titriert.

Eine Schnellbestimmung des Mangans in kobaltlegierten Stählen führt J. Brinn[2]) in folgender Weise aus: Nach Auflösung der Legierung in Salzsäure oxydiert man die EisenII-Ionen mit wenigen Tropfen Salpetersäure und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein. Der Rückstand wird in Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von Zinkoxyd im Meßkolben aufgefüllt. Einen aliquoten Teil des Filtrates versetzt man mit Brom und Salzsäure; nach kurzer Zeit fügt man der Lösung Ammoniak im Überschuß zu, bis das zunächst ausfallende Zinkhydroxyd sich wieder gelöst hat, und kocht die Flüssigkeit auf. Hierbei fällt das gesamte Mangan als Dioxyd aus, das nach dem Filtrieren und Auswaschen in einer eingestellten, schwefelsauren Lösung von Mohrschem Salz gelöst wird. Der Überschuß an EisenII-Ionen wird wie üblich mit Kaliumpermanganatlösung titriert und der Mangangehalt errechnet.

Das Mangan bestimmt D. Lombardo[3]) in salpetersauren Lösungen von Kobaltstählen durch Oxydation mit Natriumwismutat bei mindestens 60—70° C. Die sich bildenden Permanganat-Ionen werden

[1]) Chem. Ztg. **55**, 723 (1931). — [2]) Chemist-Analyst **22**, Nr. 2, 10 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3240 (1934). — [3]) Metallurgia ital. **26**. 705 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 601 (1935).

wie üblich mit Lösungen des Mohrschen Salzes titriert. Bei einem Anfangsvolumen von 70—140 *ccm* und bei einer Konzentration der Salpetersäure, die zwischen 8 und 15% liegt, verläuft die Oxydation der ManganII-Ionen quantitativ, wobei die Temperatur zweckmäßig 65—70° C beträgt. Störende Metalle, wie etwa Vanadin, Chrom und Wolfram, werden schon vor Zugabe des Natriumwismutats mit Zinkoxyd oder Natriumbicarbonat ausgefällt.

Über die Manganbestimmung in Chrom-Eisen-Kobaltlegierungen berichtet H. A. Kar[1]). Nach Auflösung des zu untersuchenden Metalls in einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure oxydiert man EisenII-Ionen und vorhandenen Kohlenstoff mit Salpetersäure. Ein unlöslicher Rückstand wird zur Entfernung von Wolframsäure mit Ammoniak behandelt und schließlich mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen in Wasser aufgeweicht, die Flüssigkeit mit dem stark sauren Hauptfiltrat vereinigt und freies Chlor verkocht. 3wertige Ionen fällt man nach dem Abkühlen mit Zinkoxyd aus und filtriert ihre Hydroxyde ab. Anschließend versetzt man das Filtrat mit Salpetersäure und übersättigt die Lösung stark mit Ammoniak. Nach Zugabe von Ammoniumpersulfat wird vorhandenes Mangan vollständig als Dioxyd niedergeschlagen, während Kobalt als KobaltIII-ammin-Ion in Lösung bleibt.

Nach dem Abfiltrieren löst man das ManganIV-oxyd unter Zusatz von Natriumnitrit in Salpetersäure, oxydiert die gebildeten ManganII-Ionen mit Natriumwismutat zu Permanganat-Ionen und titriert diese wie üblich mit Natriumarsenit.

Die Ford-Williams-Methode[2]) zur Bestimmung des Mangans in salpetersäureunlöslichen Chrom-Nickellegierungen wird von L. H. James[3]) modifiziert. 2 *g* Metall werden in einem 500 *ccm*-Becherglas nach Übergießen mit 15 *ccm* Salzsäure (D 1,19), 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und 20 *ccm* Wasser unter Kochen gelöst. Die Flüssigkeit raucht man nach Zugabe von 20 *ccm* 60%iger Überchlorsäure bis zur beginnenden Salzausscheidung ab und nimmt den Rückstand nach dem Erkalten in 30 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) wieder auf. Anschließend wird die Lösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt und zur Vermeidung des Siedeverzugs mit einigen Krystallen Natriumchlorat versetzt. In vier gleichen Anteilen zu je 2 *g* Natriumchlorat fällt man das gesamte Mangan als Dioxyd aus, was etwa 20 Min. in Anspruch nehmen soll. Um eine quantitative Ausfällung zu gewährleisten, ist jegliches Überhitzen der Flüssigkeit zu vermeiden. Sobald die Reaktion nach dem Zusatz des letzten Natriumchloratanteiles nachgelassen hat, saugt man das ManganIV-oxyd über Asbest ab und wäscht es mit heißem Wasser gründlich aus. Den Niederschlag spült man samt Asbestfilter in das Fällungsgefäß zurück, löst ihn in 20 *ccm* eingestellter 0,1 n-EisenII-sulfatlösung auf und titriert die nicht verbrauchten EisenII-Ionen mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung zurück.

[1]) Chemist-Analyst **24**, Nr. 2, 6 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2410 (1935). — [2]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. **81**, 320 (1930). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 31 (1931).

Über eine Schnellbestimmung des Mangans in niedriggekohlten Stählen, die höchstens 0,5% Chrom und kein Wolfram enthalten, berichtet J. H. Spillane[1]). Nach Auflösung von 0,2 *g* Metall in 20 *ccm* salpetersaurer Silbernitratlösung kocht man nach dem Verdünnen mit 20 *ccm* Wasser die gesamte Flüssigkeit auf. Nach Zugabe von 15 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung erhitzt man die Lösung wieder, bis die rotviolette Farbe des Permanganat-Ions deutlich zu erkennen ist. Nach dem Abkühlen titriert man das Permanganat in bekannter Weise mit Natriumarsenitlösung. Näheres über Darstellung der Silbernitrat-Salpetersäure-, Ammoniumpersulfat- und Natriumarsenitlösungen bringt die Originalarbeit.

Zur Manganbestimmung in Gußeisen und Stahl berichten A. P. Dubinski und I. G. Kopylow[2]) über eine Anwendung der Methode von R. Lang[3]), sowie von R. Lang und F. Kurtz[4]). Zu diesem Zweck löst man 1 *g* in einer Mischung von 4,8 *ccm* konz. Schwefelsäure, 3,6 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7), 10,4 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 21,2 *ccm* Wasser. Nach Verkochen der Nitrosen versetzt man die Lösung nach Zugabe von 50 *ccm* Wasser und 5 *g* Natriumfluorid mit 30 *ccm* 0,1 n-Kaliumdichromatlösung sowie mit 3 Tropfen 1%iger Diphenylaminlösung in Phosphorsäure (D 1,7). Unter Umschwenken fügt man der gesamten Flüssigkeit 50—60 *ccm* 0,1 n-Arsenitlösung zu und titriert nach 2 Min. das Mangan tropfenweise mit eingestellter EisenII-sulfatlösung bis auf einen schwach grünen Farbton.

Für wolframhaltige Stähle empfiehlt es sich, ihre Auflösung in Schwefelsäure (1:5) ohne Phosphorsäurezusatz vorzunehmen und die gebildeten EisenII-Ionen mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure (D 1,4) zu oxydieren.

Die betriebsmäßige Manganbestimmung nach R. Lang und F. Kurtz[5]) wird von A. Cotti[6]) im Anschluß an die Siliciumbestimmung im Gußeisen modifiziert. Hierfür gibt der Verfasser folgende *Vorschrift:* 4 *g* der höchstens 3% Mangan enthaltenden Probe löst man mit 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) im 400 *ccm*-Becherglas auf dem Sandbad. Die Lösung wird nach Zugabe von 8—9 *ccm* konz. Schwefelsäure in einer Porzellanschale eingeengt und die Säure so weit abgeraucht, daß die Entwicklung von Schwefeltrioxyddämpfen nachzulassen beginnt. Nach Aufnehmen des Rückstandes in Wasser erhitzt man das Gemenge bis zur völligen Auflösung der Sulfate. Man filtriert die Flüssigkeit von Kieselsäure ab und wäscht diese so lange aus, bis das letzte Filtrat farblos geworden ist. Nach Zugabe von mindestens 10 *ccm* 15%igem Wasserstoffperoxyd zu den vereinigten Filtraten engt man diese bis zur Sirupkonsistenz ein und bestimmt anschließend das Mangan nach dem von Lang und Kurtz angegebenen Verfahren.

---

[1]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 6, 11 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2209 (1932). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 624 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 363 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **117**, 128, 129 (1939). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 227 (1930). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 227 (1930). — [6]) Chem. Ztg. **57**, 934 (1933).

Über die volumetrische Bestimmung geringer Mengen Mangan in Stahl- und Eisenerzeugnissen berichtet M. L. Malaprade[1]). Eine Einwage von höchstens 2 *g* wird in Salpetersäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Schwefelsäure, gelöst; die gebildeten MnanII-Ionen werden in bekannter Weise durch Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silber-Ionen zur Übermangansäure oxydiert. Nach Zugabe von 5—10 *g* sirupöser Orthophosphorsäure (D 1,7) reduziert man die gebildete Übermangansäure durch eingestellte Wasserstoffperoxydlösung mit einem Überschuß von 0,3—0,5 *ccm* und titriert diesen mit Permanganatlösung (2,877 *g* $KMnO_4/l$) zurück. Die reichlich bemessene Menge des Wasserstoffperoxyds soll die Bildung des MnanIII-phosphats, das die Titration durch rötliche Eigenfarbe stört, verhindern.

Ein Zusatz von Meta- oder Pyro- statt Orthophosphorsäure ist nach Ansicht des Verfassers nur in Gegenwart größerer Mengen Mangan anwendbar.

Zur Bestimmung des Mangans in Chrom-Nickelstählen gibt B. Bagshawe[2]) folgende *Vorschrift:* 1,65 *g* Metall löst man in 30 *ccm* einer Lösung, die im Liter 375 *ccm* Salzsäure (D 1,16) und 125 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) enthält. Nach Zugabe von 13 *ccm* Überchlorsäure (D 1,56) dampft man die gesamte Flüssigkeit bis zum beginnenden Abrauchen der Überchlorsäure ab. Der durch Zerfall und Reduktion der Überchlorsäure entstehende Chlorwasserstoff, der die volumetrische Manganbestimmung stört, wird während des Abrauchens bis zum Nachlassen der Entwicklung von Nitrosen durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure oxydiert. Den Rückstand nimmt man nach dem Erkalten in 25 *ccm* Wasser auf und reduziert gebildete Chromat-Ionen mit 15 *ccm* schwefliger Säure. Nach dem Verkochen überschüssigen Schwefeldioxyds oxydiert man die hierbei entstandenen EisenII-Ionen mit Salpetersäure, verjagt die Nitrosen und kühlt die gesamte Flüssigkeit ab. ChromIII- und EisenIII-hydroxyde werden anschließend mit Zinkoxyd in geringem Überschuß ausgefällt und abfiltriert. Zum Filtrat fügt man 25 *ccm* 1%ige Silbernitratlösung und füllt zu 300 *ccm* auf. Nach Durchmischen und Filtrieren werden 200 *ccm* mit 15 *ccm* einer Lösung versetzt, die in etwa 750 *ccm* 250 *ccm* konz. Schwefelsäure und 250 *ccm* Phosphorsäure (D 1,75) enthält. Anschließend werden die MnanII-Ionen in üblicher Weise durch 12,5%ige Ammoniumpersulfatlösung zu Übermangansäure oxydiert; diese reduziert man mit eingestellter 0,1 n-EisenII-sulfatlösung und titriert den Überschuß an EisenII-Ionen mit 0,1 n-Permanganatlösung zurück.

Wie der Verfasser bemerkt, fügt man hochprozentigen Nickellegierungen vor ihrer Auflösung in Königswasser noch reinstes Eisen zu. Bei Anwesenheit von Wolfram behandelt man den Stahl zweckmäßig zuerst mit Salzsäure und beendet den Aufschluß dann mit Salpetersäure.

Über die Bestimmung von Calcium- und von Mangansulfid in Hochofenschlacken berichtet N. F. Michailowa[3]). Zur

[1]) Bull. Soc. chim. de France (4) **51**, 241 (1932). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **58**, 106 T (1939). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 95 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2977 (1938).

Erfassung des ersteren Sulfids werden 0,5 *g* fein zerriebener Substanz im Kohlendioxydstrom mit 35 *ccm* 40%iger Magnesiumchloridlösung unter 5—6 Min. langem Kochen zersetzt. Den nach der Gleichung:

$$CaS + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + H_2S$$

entstehenden Schwefelwasserstoff leitet man zusammen mit dem Kohlendioxyd in eine Cadmiumacetatlösung, erfaßt das ausgefällte Cadmiumsulfid wie üblich jodometrisch und rechnet das Ergebnis in Calciumsulfid (CaS) um.

Zur Bestimmung des Manganosulfids behandelt man die Schlacken in einem trocknen Becherglas mit 20 *ccm* gesättigter, alkoholischer Jodlösung unter kräftigem Schütteln. Hierdurch wird das gesamte Manganosulfid in -jodid umgesetzt:

$$MnS + J_2 \longrightarrow MnJ_2 + S.$$

Nach etwa 10—15 Min. filtriert man die gesamte Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol nach. Die vereinigten Filtrate engt man mit 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1) ein und erhitzt sie zur Vertreibung des Jods und Jodwasserstoffs bis zum Auftreten weißer Schwefeltrioxyddämpfe. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand in Wasser auf und füllt die Lösung, gegebenenfalls nach Erhitzen zum Sieden, zu 100 *ccm* auf. 50 *ccm* dieser Flüssigkeit verwendet man zur Manganbestimmung nach der bekannten Persulfatmethode. Das Ergebnis wird als Manganosulfid (MnS) ausgedrückt.

Colorimetrie. Den Nachweis des Mangans in Mineralien und Gesteinen erbringt H. Leitmeier[1]) durch Anwendung der von F. Feigl beschriebenen Tüpfelreaktion; nach dieser wird eine essigsaure Benzidinlösung durch MnanIV-oxyd zu intensiv gefärbtem Benzidinblau oxydiert.

Versetzt man die manganhaltige, saure Lösung des Gesteins mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, so wird nach kurzer Zeit das ausgefällte MnanII-hydroxyd durch Luftsauerstoff zu MnanIV-oxyd oxydiert. Nach Zugabe des Niederschlags zu einem Tropfen essigsaurer Benzidinlösung auf einem Filterpapier beobachtet man eine intensive Blaufärbung.

Störende Mengen an Eisenhydroxyd kann man durch Tartrat-Ionen in Lösung halten.

Der Nachweis des Mangans im Amethyst ist jedoch mit Hilfe der genannten Reaktion nicht gelungen; der Verfasser nimmt daher an, daß $3 \cdot 10^{-6}$ *g* Mangan nicht mehr erfaßt werden.

Über den Einfluß von Salzen auf den Übergang des rosafarbenen Mangansulfids in grünes berichtet G. Landesen[2]). Auf Grund ausführlicher Untersuchungen kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß gealterte, stark gelbbraun gefärbte Ammoniumsulfidlösungen die Umwandlung des Mangansulfids in die grüne, krystallinische Modifikation zwar rasch einleiten, aber den quantitativen Verlauf der Reaktion

[1]) Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B **41**, 87 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2511 (1931); vgl. auch diese Ztschrft. **118**, 117 (1939). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **216**, 113 (1933).

behindern. Jedoch wird sie vor Zugabe des Ammoniumpolysulfids durch Ammoniak beschleunigt; in diesem Falle erhält man ein hellolivgrün gefärbtes Manganosulfid von höchstens mikrokrystalliner Beschaffenheit.

Fremdsalze, wie etwa Ammoniumoxalat, -thiosulfat und -perchlorat, üben keinen wesentlichen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit aus. Ein Zusatz von Hydrazinium-Ammoniumsulfat ($N_2H_5NH_4SO_4$) verhindert fast gänzlich die vollständige Umsetzung zu grünem Mangansulfid.

Über die bekannte Tatsache, daß Manganosulfid unter gewissen Bedingungen durch gealtertes Ammoniumpolysulfid nicht ausgefällt wird, berichtet D. Totoiescu[1]). Diese Erscheinung ist besonders bei Vorhandensein größerer Mengen von Ammoniumsalzen oder Kaliumcyanid zu beobachten. Auf Grund einer ausführlichen Untersuchung folgert der Verfasser, daß infolge der gleichzeitigen Zurückdrängung der Hydrolyse und der Dissoziation des Ammoniumpolysulfids durch Ammonium-Ionen das ausfällende Ion (HS_x') in sehr geringer Konzentration entsteht. Infolge des ziemlich großen Löslichkeitsproduktes des Manganosulfids reicht diese Konzentration dann oft nicht aus, sodaß eine Niederschlagsbildung verhindert wird.

Eine vollkommen quantitative Fällung manganiger Säure [$MnO(OH)_2$] aus Mangan II-salzlösungen erreicht F. G. Germuth[2]) durch Zugabe von rauchender Schwefelsäure und von Kaliumpersulfat. Der Niederschlag ist von flockiger Beschaffenheit und läßt sich gut filtrieren. Beim Erhitzen auf 1000° C geht er in Mangan II- Mangan IV-oxyd (Mn_3O_4) über.

Die Oxydation des Mangan II-Ions zum Permanganat-Ion durch Kaliumperjodat benutzt C. F. Miller[3]) zur colorimetrischen Manganbestimmung. Die Substanzprobe wird mit der 15fachen Menge an Schwefelsäure, dem 20fachen an Salpetersäure und mindestens dem 10fachen an Phosphorsäure gelöst. Unter Aufkochen der Flüssigkeit wird das vorhandene Mangan durch Zugabe von Kaliumperjodat zu Permanganat-Ion oxydiert und anschließend colorimetriert. Das Verfahren ist auf 5% genau.

F. Alten und H. Weiland[4]) haben die colorimetrische Manganbestimmung mit Persulfat in Gegenwart von Silber-Ionen eingehend untersucht. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß bei der Verwendung von Phosphorsäure statt Schwefelsäure größere Manganmengen zu Permanganat-Ion oxydiert werden und eine Ausscheidung von Mangan IV-oxyd trotz hoher Konzentrationen an Kaliumnitrat oder an Eisensalzen unterbleibt. Letztere stören daher die Bestimmung nicht mehr durch ihre Eigenfärbung, und selbst die Anwesenheit größerer Mengen an Silberchlorid ist ohne Belang.

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 182 (1934). — [2]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 3, 11 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2906 (1931). — [3]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 5, 8 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2906 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenern. u. Düngung A **30**, 193 (1933).

Die Verfasser geben hierzu eine genaue Analysenvorschrift, besonders zur Untersuchung von Böden und Pflanzenaschen.

Über die colorimetrische Manganbestimmung in Gegenwart von Titan, besonders in Gesteinen und Böden, berichtet G. J. Hough[1]). Er raucht 1 *g* Substanz nach dem Verglühen in einer Platinschale mit 25 *ccm* Flußsäure und 5 *ccm* Schwefelsäure bis zur Bildung weißer Dämpfe ab. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser erhitzt er die gesamte Flüssigkeit bis zur Auflösung aller Sulfate und filtriert sie durch ein dichtes (gehärtetes) Filter ab. Im Filtrat oxydiert er wie üblich die MnanganII-Ionen in Gegenwart von Silbernitrat mit Ammoniumpersulfat zur Übermangansäure und colorimetriert die letztere.

Statt des Abrauchens mit freier Flußsäure und Schwefelsäure kann man die ausgeglühte Substanz mit Kaliumpyrosulfat in Gegenwart von etwas Natriumfluorid aufschließen und das Mangan wie oben colorimetrieren.

Enthält die Substanzprobe jedoch mehr als 1% Titan, so stört dieses infolge Bildung von Pertitansäure die colorimetrische Manganbestimmung. Für diesen Fall empfiehlt es sich, die Oxydation der MnanganII-Ionen durch Kaliumperjodat oder Natriumwismutat vorzunehmen.

Die colorimetrische Bestimmung von Spuren an Mangan oder freiem Chlor mit Hilfe von Benzidin wird von R. C. Stratton, J. B. Ficklen und W. A. Hough[2]) näher beschrieben. Siebenwertiges Mangan, wie es im Permanganat-Ion vorliegt, sowie Chlor oxydieren in sehr geringen Konzentrationen eine salzsaure Lösung des Benzidins zu einer glänzend blaugrün gefärbten Verbindung. Leider ist dieser Farbton nur 2 Min. lang beständig, so daß zu einer quantitativen Abschätzung eine gegen Kaliumpermanganat geeichte künstliche Farbskala erforderlich ist. Letztere erhält man durch Auflösen von 0,5 *g* Pikrinsäure in 15%iger Kupfersulfatlösung, die den obigen Färbungen entsprechend zu verdünnen ist.

Zur Darstellung der Benzidinlösung löst man 2,3 *g* Benzidin in 100 *ccm* 5%iger Salzsäure. Die Empfindlichkeiten für Permanganat-Ionen betragen 0,1—1 γ und für Chlor 1—10 γ je 100 *ccm* Lösung.

Die Bestimmung sehr geringer Mengen an Mangan in Salzlösungen führt N. A. Clark[3]) in der Weise aus, daß er das Mangan mit Kaliumperjodat zu Permanganat-Ion oxydiert. Dieses kann in 50 *ccm*-Neßlerzylindern entweder direkt oder nach Umsetzung mit Benzidin colorimetriert werden. Am besten gelingt die Oxydation des Mangans durch Kochen der Salzlösung mit Kaliumperjodat nach Zugabe von 5 *ccm* 85%iger Phosphorsäure. Nach diesem Verfahren gelingt die direkte Colorimetrierung des Mangans in Trinkwasser und in Bittersalz. Jedoch bereiten organische Anionen Schwierigkeiten, da sie zum Teil selbst oxydiert werden. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Salze auszuglühen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 408 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 2 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 241 (1933).

und die Asche nach Aufnehmen in 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 85%iger Phosphorsäure wie oben auf Mangan zu untersuchen.

Die colorimetrische Manganbestimmung unter Zuhilfenahme von salzsaurem Benzidin ist nicht spezifisch, da auch freies Brom sowie höhere Oxydationsstufen des Titans und Cers die gleiche Reaktion zeigen. Essigsaure Benzidinlösungen werden nicht nur durch Permanganat-Ionen, sondern schon durch manganige Säure zu einer intensiv blau gefärbten Verbindung oxydiert. Leider blassen die Benzidinfarben bei großer Verdünnung rasch ab, und ihre anfängliche Intensität kann durch Zusätze nicht stabilisiert werden.

In Salpeter, Salmiak, Ammoniumnitrat und Magnesiumchlorid beträgt die Empfindlichkeit der Manganbestimmung mit Hilfe des Benzidins $1:10^6$.

Über die colorimetrische Manganbestimmung in Apatiten und Phosphoriten berichten S. N. Rosanow und D. W. Woskressenskaja[1]). Apatite müssen durch Flußsäure oder Sodaschmelze aufgeschlossen werden, um eine quantitative Bestimmung der sehr geringen Mangenmengen zu gewährleisten. Wird das Mineral mit schmelzender Soda behandelt, so wird die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgelaugt und die gesamte Flüssigkeit nach Ansäuern mit Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Zur Beseitigung von Fluorwasserstoff und Kieselsäure bzw. Siliciumtetrafluorid wird das Abdampfen mit Salpetersäure mehrere Male vorgenommen. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 30 *ccm* 25%iger Salpetersäure filtriert man die gesamte Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben ab, in dem das Mangan-Ion nach H. E. Walters[2]) mit Hilfe von Ammoniumpersulfat und Silbernitrat in bekannter Weise colorimetriert wird. Unzersetzte Teilchen können vernachlässigt werden, da sie nach Ansicht der Verfasser kein Mangan enthalten.

Zur Untersuchung der Phosphorite genügt es, 5 *g* zerkleinerte Substanz in einem 250 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 30 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) und 2 *ccm* starker Salpetersäure zu zersetzen, was nach vorsichtigem Vermischen der gesamten Flüssigkeit am besten über freier Flamme geschieht. Nach ½stündigem Sieden wird die Mischung vollkommen farblos. Sobald dieser Zustand erreicht ist, vermengt man den Ansatz mit 180—200 *ccm* Wasser und überläßt die Lösung 2—12 Stdn. lang sich selbst. Man filtriert dann von ausgeschiedenem Gips durch ein Doppelfilter ab, wäscht den Niederschlag mit wenig Wasser aus und füllt das Filtrat auf 250 *ccm* auf. Die Lösung kann sofort zur Colorimetrie benutzt werden, gegebenenfalls nach abermaliger Filtration.

Sollten sehr große Eisenmengen die Bestimmung durch Eigenfärbung stören, so setzt man der Vergleichslösung, deren Darstellung im einzelnen beschrieben ist, die etwa entsprechende Menge an Eisen III-sulfat zu.

Über die Bestimmung von Mangan und Eisen in Carbonatgesteinen berichtet S. W. Potapenko[3]). Besonders einfach gestaltet

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenern. u. Düngung A **35**, 140 (1934). — [2]) Chem. News **84**, 239 (1901). — [3]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, Nr. 20, 48 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 255 (1932).

sich die Erfassung des Eisens. Zu diesem Zweck trägt man 1 *g* Substanz nach $^3/_4$stündigem Glühen in 100 *g* Wasser ein und löst sie in 20 *ccm* konz. Salzsäure auf. Nach Verdünnen auf 250 *ccm* colorimetriert man das Eisen in bekannter Weise. Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn man die abgeschiedenen Sesquioxyde mit etwa 5 *g* Kaliumpyrosulfat aufschließt, den Schmelzkuchen mit 100 *ccm* Wasser und 15 *ccm* konz. Schwefelsäure auflöst und das enthaltene Eisen nach dem Verdünnen auf 250 *ccm* colorimetriert.

Zur Manganbestimmung löst man 1 *g* Substanz nach dem Ausglühen in 50 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Salpetersäure (1:1), gegebenenfalls unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd. In die siedende Lösung trägt man 1 *g* BleiIV-oxyd ein, kocht noch weitere 5 Min. und colorimetriert das entstandene Permanganat-Ion in einem Gesamtvolumen von 50 bis 75 *ccm*.

Sind noch Erdalkalien zu bestimmen, so kann man vor der Ausfällung der Sesquioxyde das Mangan durch einen hohen Zusatz an Salmiak und durch rasche Filtration in Lösung halten. Bei der anschließenden Fällung des Calciums fällt ein Teil des Mangans als ManganII-ManganIV-oxyd (Mn_3O_4) aus, während im Magnesiumpyrophosphat sich das restliche Mangan als Pyrophosphat ($Mn_2P_2O_7$) befindet. Aus diesen Glühprodukten kann Mangan ebenfalls in der geschilderten Weise quantitativ erfaßt werden.

Zur Bestimmung von Mangan und Magnesium in Silicaten und Böden werden diese, wie L. A. Dean und E. Truog[1]) berichten, mit Soda aufgeschlossen. Nach Auslaugen des Schmelzkuchens mit heißem Wasser wird die Kieselsäure in bekannter Weise durch Ansäuern und Eindampfen abgeschieden. Die 3wertigen Metalle entfernt man durch Neutralisieren mit Ammoniak bis zum p_H-Wert 6,2, und Calcium-Ionen fällt man bis zum p_H-Wert 4,4 mit Oxalsäure aus. Nach Filtration aller Niederschläge engt man die Flüssigkeit mit Salpetersäure ein, nimmt den Rückstand in 5 *ccm* konz. Salzsäure auf, verdünnt die Lösung auf 100 *ccm* und neutralisiert sie mit Ammoniak. Durch Zugabe von 20 *ccm* 10%iger Phosphorsalzlösung und von 10 *ccm* konz. Ammoniak fällt man Mangan- und Magnesiumammoniumphosphat gemeinsam aus und läßt sie über Nacht absitzen. Den Niederschlag wäscht man nach Filtration mit 0,5 n-Ammoniumhydroxydlösung aus und trocknet ihn bis zur völligen Ammoniakfreiheit. Die verbleibenden sekundären Phosphate löst man nach Übergießen mit 50 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser in eingestellter Schwefelsäure. Ohne den Filterbrei abzufiltrieren, titriert man den Säureüberschuß mit Natronlauge und Bromkresolgrün als Indikator bis zum p_H-Wert 4,5. Aus diesem Befund ergibt sich die Summe der Äquivalente an Mangan und Magnesium. Nach Filtration bestimmt man das Mangan aus der Lösung nach der Wismutatmethode colorimetrisch und berechnet aus der Differenz das Magnesium.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 383 (1935).

Sind Mangan und Magnesium in größerer Menge zugegen, so verglüht man ihre Ammoniumdoppelphosphate zu Pyrophosphaten und wägt. Nach anschließender Sodaschmelze bestimmt man das Mangan in einem aliquoten Teil wie oben colorimetrisch und ermittelt nach Umrechnung das Magnesium aus der Differenz.

Elektrometrie. B. Park[1]) hat die von J. L. Kassner, R. B. Hunze und J. N. Chatfield[2]) angegebene elektrometrische Wismutatmethode zur Bestimmung des Mangans abgeändert. Nach Oxydation der MnII-Ionen durch Natriumwismutat zu Permanganat-Ionen versetzt man die Untersuchungsflüssigkeit nach Filtration durch einen Jenaer Glastiegel Nr. 4 mit einem Überschuß eingestellter Natriumarsenitlösung, die einige Tropfen 0,01 *m*-Überosmiumsäure-Lösung enthält. Die durch die Übermangansäure nicht oxydierten Arsenit-Ionen titriert man mit eingestellter Permanganatlösung unter Anwendung einer Platin- und einer Wolframelektrode sowie unter Zuhilfenahme eines empfindlichen Milliampèremeters mit breiter Skala zurück.

Ein elektro-colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Manganmengen beschreibt K. A. Nenadkewitsch[3]). In einem etwa 25 *ccm* fassenden Elektrolysiergefäß, dessen Kathoden- und Anodenräume durch Glaswolle sowie durch einen Glashahn voneinander getrennt sind, wird die zu untersuchende Flüssigkeit zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Der Kathodenraum enthält als Depolarisator BleiIV-oxyd. Nach Schließen des Stromes nimmt die Anodenflüssigkeit bei einer Konzentration von 1 *mg* Mangan je 50 *ccm* sofort und bei größerer Verdünnung nach 5—15 Min. Rotfärbung an. Nach 2—4 Stdn. läßt man die gefärbte Lösung im Anodenraum durch einen besonderen Hahn in ein Colorimeter fließen und mißt die Menge des gelösten Mangans.

Untersucht wurden in dieser Hinsicht Lösungen von Mangansulfat und -nitrat, die in 50 *ccm* einen Zusatz von 5 *ccm* konz. Salpetersäure und 0,1—0,2 *g* Silbernitrat enthielten. Auch wurden Mineralien mit einem Gehalt von weniger als 0,1% Mangan nach diesem Verfahren analysiert.

Über die Manganbestimmung durch potentiometrische Titration mit KaliumeisenIII-cyanid in stark alkalischer Lösung berichtet O. Tomiček und J. Kalný[4]). Die Oxydation des MnII-Ions durch Lösungen des roten Blutlaugensalzes kann sowohl bis zur 3- als auch bis zur 4wertigen Stufe durchgeführt werden, und zwar im ersten Falle durch Zugabe von Tartrat-Ionen und im zweiten durch Zusätze von Glycerin oder Glykol. Zu diesem Zweck versetzt man 30 bis 50 *ccm* der etwa 0,02 m-Manganlösungen mit mindestens 10 *ccm* 10%iger Weinsäurelösung bzw. mit 5 *ccm* Glycerin oder Glykol. Zur Fernhaltung des Luftsauerstoffs überschichtet man die Mischungen mit einer 2 *cm* hohen Benzolschicht und kühlt sie durch Eiswasser auf 10—12° C ab.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 427 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2278 (1932). — [3]) Compt. rend. Doklady (russ.) A 1931, S. 153; durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1721 (1931). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1209 (1935).

Anschließend leitet man 10 Min. lang Kohlendioxyd hindurch, fügt 10 *ccm* 50%ige Natronlauge zu, ohne daß Luft zutreten kann, und titriert sogleich mit einer 0,1 m-KaliumeisenIII-cyanidlösung. Der Endpunkt ist jedesmal durch einen scharfen Potentialsprung ausgezeichnet.

Auch in einer einzigen Titration kann man die genannten Oxydationsstufen nacheinander erreichen, und zwar unter gleichzeitiger Zugabe von Weinsäure und Glycerin oder Glykol.

Wird die Titration nur in Gegenwart von Tartrat-Ionen ausgeführt, so können noch folgende Ionen zugegen sein: Cl', NO_3', PO_4''', AsO_3''', AsO_4''', SbO_4''', MoO_4'', $Cu^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in nicht zu großer Menge, sowie $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$.

Zum Schluß beschreiben die Verfasser einige Anwendungen ihres Verfahrens zur Untersuchung von Legierungen und Erzen.

Die Konstitution der Manganoxyde bestimmen A. M. Sanko und W. F. Stefanowski[1]) durch potentiometrische Titration mit EisenII-sulfat gegen eine Kalomelelektrode. Im Falle des Oxydes Mn_3O_4 lösen sie 0,2 *g* dieser Verbindung in einer Mischung von 80 *ccm* 2 n-Schwefelsäure, 5 *ccm* Flußsäure und 3 *g* Kaliumfluorid bei höchstens 80° C. Nach dem Erkalten wird die erhaltene himbeerrote Lösung wie oben titriert, wobei der beobachtete Potentialsprung einem ManganIII-gehalt von 48% entspricht. Dieser Wert ist gleich $^2/_3$ des theoretischen Prozentsatzes am gesamten Mangan. Folglich hätte die Verbindung Mn_3O_4 die Zusammensetzung: MnO, Mn_2O_3.

Weitere Beispiele sind in der Originalarbeit angeführt.

O. Fuchs.

Über die photometrische Bestimmung von Mangan, Nickel und Phosphor in Eisen und Stahl berichten W. M. Murray und S. E. Ashley[2]). Sie bedienen sich hierzu eines Pulfrichphotometers unter Zuhilfenahme geeigneter Spektralfilter. Zur Erfassung des Mangans löst man die Eisenlegierung in Salpetersäure und oxydiert Mangan mit Kaliumperjodat zu Übermangansäure, aus deren Extinktion das Mangan berechnet wird. Für die Nickelbestimmung versetzt man die salpetersaure Urlösung nach Zugabe von Citronensäure mit Ammoniak im Überschuß. Der Zusatz der ersteren hält Eisen komplex in Lösung, während Nickel, das als komplexes Ammin-Ion vorliegt, mit Dimethylglyoxim kolloid ausgefällt wird. Bei Anwendung der Linie 5300 Å ist auch hier die Extinktion der Nickelkonzentration proportional.

Sehr schwierig jedoch gestaltet sich die Photometrierung des Phosphors. Hierzu wird eine neue Einwage von 0,5 *g* in 20 *ccm* Salpetersäure (1:2) aufgelöst und die erhaltene Lösung zu 100 *ccm* verdünnt. Nach Filtration des Kohlenstoffs und der Kieselsäure versetzt man die Flüssigkeit zur vollständigen Oxydation mit Kaliumpermanganat und reduziert dessen Überschuß mit Wasserstoffperoxyd. Die vorhandene Phosphorsäure wird anschließend nach G. Misson[3]) mit Ammoniumvanadat und

[1]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **4**, 404 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I. 1278 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 1 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 402 (1917).

-molybdat als gelborange gefärbtes Ammonium-phospho-vanado-molybdat $[(NH_4)_3PO_4 . NH_4VO_3 . 16\,MoO_3]$ erfaßt. Zur Vermeidung einer Niederschlagsbildung verdünnt man die Flüssigkeit vor Zugabe der Reagenzien so, daß sie in 100 *ccm* höchstens 5 *mg* Phosphor enthält. Das entstandene Ammoniumsalz wird nun in der erwähnten Weise bei etwa 20—30° C photometriert.

Wie die Verfasser bemerken, stört ein Gehalt von mehr als 4% Silicium durch Bildung löslicher, gelber Silicomolybdänsäure.

G. Bogatzki[1]) findet bei einer Nachprüfung dieser Methode zur Phosphorbestimmung, daß die Photometrierung der Phosphorsäure unter den geschilderten Bedingungen nicht einwandfrei gelingt. Er ändert dieses Verfahren unter Kompensation der Eigenfärbungen ab, die durch Eisenmolybdat, Silicomolybdänsäure und kolloidales Eisencarbid, sowie durch Änderung des p_H-Wertes hervorgerufen werden. Zu diesem Zweck löst man 1 *g* Stahl, der kein Vanadin und höchstens 2% Wolfram enthalten darf, in einem erghalsigen 100 *ccm*-Meßkolben mit 20 *ccm* Salpetersäure. Nach Verkochen der Nitrosen oxydiert man die Lösung vollkommen mit 10 *ccm* Kaliumpermanganatlösung und kocht sie noch 3 Min. auf. Überschüssiges Permarganat wird mit schwefliger Säure reduziert und die Flüssigkeit nach Verjagung des Schwefeldioxyds abgekühlt. Nach weiterer Zugabe von 50 *ccm* Natriumfluoridlösung und 10 *ccm* Ammoniummolybdatlösung füllt man die gesamte Flüssigkeit zur Marke auf. Zu 50 *ccm* Lösung gibt man 0,5 *ccm* Vanadatlösung, schüttelt gut durch und photometriert nach 2—3 Min. gegen die restliche Lösung. Auf diese Weise kompensiert man die erwähnte Eigenfärbung dieser Flüssigkeit und erhält einwandfreie Ergebnisse für den Phosphorgehalt des Stahles. O. Fuchs.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

Edith Kroupa.

§ **Mikrochemische Untersuchung von Lebensmitteln.** Über die Anwendung von Mikroverfahren bei der Lebensmitteluntersuchung berichten W. Diemair und G. Herrmann-Tross[2]) in einem Sammelreferat. Die Arbeit will, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, einen Überblick über qualitative und quantitative Mikroverfahren vermitteln, die in der Praxis der modernen Lebensmitteluntersuchung, insbesondere an biologischem Material, zum Teil unentbehrlich geworden sind. Es werden zur Untersuchung auf Eiweiß, Kohlenhydrate, Fette und verwandte Stoffe sowie zur Erkennung und Bestimmung von Säuren, Metallen (Quecksilber, Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Natrium) und Nichtmetallen (Phosphor, Arsen, Jod) zahl-

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **12**, 195 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **2**, 333 (1937).

reiche Verfahren angegeben. Ferner werden Arbeiten über Nachweis bzw. Bestimmung sonstiger Bestandteile wie Aromastoffe, Konservierungsmittel, Gerbstoffe, Nicotin, Coffein und Vitamine angeführt. Die Erwähnung zahlreicher einschlägiger Veröffentlichungen ermöglicht eine Orientierung über Bearbeitungsmöglichkeiten für verschiedenartige Untersuchungsmaterialien.

Der Weinuntersuchung entlehnte Mikromethoden zur Analyse des Essigs beschreibt Gh. Ghimicescu[1]). Zur Bestimmung der Gesamtacidität bringt man 1 *ccm* Essig mit 10 *ccm* destilliertem Wasser und einigen Tropfen Methylrot in ein Gefäß mit 3fach durchbohrtem Stopfen, durch den ein bis zum Boden reichendes Gaseinleitungsrohr, ein Gasableitungsrohr und die Spitze einer Mikrobürette geführt sind. Nachdem man einige Minuten kohlensäurefreie Luft durchgeleitet hat, titriert man, ohne den Luftstrom zu unterbrechen, mit 0,01 n-Baritlauge tropfenweise bis zum Umschlag nach Citronengelb. — Die flüchtigen Säuren werden im Wasserdampfstrom aus 0,1 *ccm* Essig in einem Apparat abdestilliert, der in der Anlage dem Mikro-Ammoniak-Destillationsapparat entspricht. Man treibt 100 *ccm* Flüssigkeit über und ermittelt in 20 *ccm* des Destillats, wie bei der Bestimmung der Gesamtacidität beschrieben, die Säure durch Titration mit 0,01 n-$Ba(OH)_2$-Lösung. Die Differenz aus der Gesamtacidität und dem gefundenen Wert ergibt den Gehalt an nichtflüchtiger Säure. — Die Bestimmung der Milchsäure erfolgt in 0,1 *ccm* Essig. Im Zentrifugengläschen wird gegen Methylrot mit Bariumhydroxyd neutralisiert und nach Zusatz von Bariumchlorid und Alkohol zentrifugiert. Die Lösung wird mit Kaliumsulfid zur Trockne verdampft, der Rückstand durch wiederholtes Eindampfen mit Perhydrol und schwaches Glühen von der Kohle befreit und mit 0,01 n-Schwefelsäure aufgenommen. Der Überschuß wird mit 0,01 n-$Ba(OH)_2$-Lösung zurücktitriert und aus dem Verbrauch an Schwefelsäure unter Berücksichtigung der flüchtigen Säuren die Milchsäure berechnet. — Die Äpfelsäure wird in 5 *ccm* Essig bestimmt. Die Probe wird mit einem Überschuß an gesättigter Bariumhydroxydlösung und etwas $Ba(OH)_2$-Lösung auf dem Wasserbad fast eingedampft, mit 2 *ccm* kochendem Wasser versetzt und die Lösung quantitativ in ein Zentrifugenröhrchen gebracht, zentrifugiert und die klare Lösung unter Nachwaschen in ein anderes Zentrifugengläschen übergeführt. Durch Fällung mit 96%igem Alkohol und Ausziehen des Niederschlages mit heißem Wasser, wobei das Bariummalat in Lösung geht, wird die Äpfelsäure bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen abgetrennt. Man fällt das Barium mit Schwefelsäure aus, trennt durch Zentrifugieren und Dekantieren, läßt die Lösung nach Zusatz von Kalilauge und Essigsäure sowie Alkohol 12 Stdn. stehen, zentrifugiert vom Niederschlag ab und verdampft Lösung und Waschalkohol nach Zugabe von Kalilauge zur Trockne. Nach Zufügen von frisch bereiteter β-Naphthollösung in konz. Schwefelsäure wird mit einer Standardlösung von Anilinbraun verglichen. — Die Gesamtweinsäure wird aus 2 *ccm* Essig durch Zusatz von Eisessig, Kaliumacetat, Kalium-

[1]) Mikrochemie **23**, 217 (1937).

chlorat und Alkohol als Kaliumbitartrat abgeschieden, nach längerem Stehen zentrifugiert, in heißem Wasser gelöst und nach Zugabe von Eisessig und Natriummetavanadat gegen einen Kaliumbichromat-Standard verglichen. — Das Bitartrat wird aus 2 *ccm* Essig durch Äther-Alkohol ausgefällt und ebenfalls colorimetriert. Die freie Weinsäure ergibt sich aus der Differenz.

Zur Kaliumbestimmung werden 25 *ccm* Essig mit etwas Schwefelsäure eingedampft und durch Behandlung mit Perhydrol und schwaches Glühen von der Kohle befreit; der Rückstand wird mit Sodalösung, die etwas Natronlauge enthält, aufgenommen. Nach neuerlichem Eindampfen, Glühen und Aufnehmen mit laugehaltiger Sodalösung wird ein aliquoter Teil mit Eisessig und Kobaltnitrit-Reagens versetzt. Nach 45 Min. wird zentrifugiert, von der Lösung unter Nachwaschen mit 1%iger $Al_2(SO_4)_3$-Lösung getrennt und hierauf der Niederschlag 2mal mit Trinatriumphosphatlösung extrahiert. Nach Zusatz von essigsaurer Salipyrinlösung und Eisessig zu den vereinigten Extrakten vergleicht man mit einem Standard, der aus einer Kaliumchloridlösung von bekanntem Gehalt durch die gleiche Behandlung gewonnen wird. Handelt es sich um kleine Mengen Kalium, so empfiehlt sich die Verwendung des photoelektrischen Colorimeters von Dr. B. Lange, wodurch noch 0,1 *mg* zu bestimmen ist. — Das Calcium kann aus 4 *ccm* klarem Essig durch Ammoniumoxalat unter Zusatz von Ammoniumacetat gefällt werden. Nach Abzentrifugieren und Waschen mit verdünntem Ammoniak wird in n-Schwefelsäure gelöst und mit 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Die Bestimmung des Alkohols gelingt in 5 *ccm* der Probe durch Abdestillieren aus dem mit Lauge neutralisierten und verdünnten Essig. Zu einem gemessenen Teil des Destillats fügt man eine bekannte Menge Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure hinzu. Nun wird im Einschlußrohr 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und nach Umfüllen in einen Meßkolben mit einer auf die gleiche Weise unter Verwendung einer bekannten Menge Alkohol hergestellten Lösung verglichen. Bei Benutzung des photoelektrischen Colorimeters kann bei dieser und ähnlichen Bestimmungen durch einmalige Feststellung des Faktors, der die Berechnung aus der Extinktion ermöglicht, die Vergleichslösung erübrigt werden. — Der Gehalt des Essigs an Trockenextrakt kann mit einer Probenmenge von 50 *ccm* aus dem spezifischen Gewicht des durch Eindampfen mit Wasser erhaltenen Rückstandes berechnet werden. — Zur Glycerinbestimmung wird 1 *ccm* Essig in einem Porzellanschälchen mit Wasser und Calciumoxyd weitgehend eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Nach Eindampfen der alkoholischen Lösung wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und nach Zusatz von Äther zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit wird sorgfältig eingedampft und nach Zugabe von Wasser und Bromwasser in ein Kugelröhrchen gefüllt, das nach Zuschmelzen 30 Min. im Wasserbad erhitzt wird. Der Inhalt des Röhrchens wird nun zu etwa 1 *g* Zinkstaub in einen Meßkolben gebracht, nach Auffüllen bis zur völligen Reduktion des Broms geschüttelt, filtriert und ein Teil des klaren Filtrats mit frisch bereiteter Brenzcatechinlösung und reiner

Schwefelsäure neuerlich in ein Kugelröhrchen eingeschmolzen. Nach 5 Min. langem Erhitzen spült man mit konz. Schwefelsäure in einen Meßkolben, füllt mit konz. Schwefelsäure auf und colorimetriert gegen eine auf gleiche Weise aus einer bekannten Menge Glycerin hergestellte Standardlösung.

Der kohlefreie Glührückstand aus 10 *ccm* Essig ergibt die Asche, deren Alkalität durch Aufnehmen mit Wasser, Zugabe einer gemessenen Menge von 0,1 n-Schwefelsäure und Zurücktitrieren des Überschusses gefunden wird.

Der Gehalt an Chloriden wird unter Verwendung von 20 *ccm* der Probe nach Entfärben mit Tierkohle in 10 *ccm* des farblosen Filtrats (Zusatz von Salpetersäure und Nitroprussidnatrium) durch Titration mit 0,01 n-Mercurinitratlösung ermittelt. Ein Blindversuch ergibt den Verbrauch an Mercurinitrat für 10 *ccm* destilliertes Wasser, der in Rechnung gesetzt wird. — Die gesamten Sulfate werden aus 20 *ccm* der Probe, gegebenenfalls nach Ausfällen des Calciums, bestimmt. Man entfernt die schweflige Säure durch Eindampfen mit Salzsäure, macht die Lösung mit Natronlauge alkalisch, dampft ein und glüht schwach. Unter Verwendung von Perhydrol wird die Operation wiederholt, bis ein rein weißer Rückstand resultiert, der mit kochendem Wasser ausgezogen wird. Ein gemessener Teil der Lösung wird mit salzsaurer Benzidinlösung, *a*-Dinitrophenol und Salzsäure im Überschuß versetzt und nach 45 Min. zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit Benzidinsulfatlösung gewaschen, mit siedendem Wasser versetzt und in der Hitze mit 0,02 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. — Die Bestimmung der anorganischen Sulfate erfolgt nach Eindampfen der Probe (20 *ccm*) unter Zusatz von Tierkohle auf 4—5 *ccm* und neuerlichem Eindampfen nach Zusatz von Natronlauge in einem aliquoten Teil der filtrierten Lösung in der beschriebenen Weise. Der Gehalt an organischen Sulfaten ergibt sich aus der Differenz. — Die gesamten Phosphate werden in der Weise bestimmt, daß man 10 *ccm* Essig mit einer Natriumnitrat-Natriumcarbonatlösung schwach alkalisch macht, eindampft und verglüht. Die weiße Asche wird mit heißem Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert, die Phosphorsäure in einem aliquoten Teil der Lösung mit Uranylacetat ausgefällt und nach Abtrennung der Lösung durch Zentrifugieren mit Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von Kaliumferrocyanid colorimetriert. — In 5 *ccm* Essig werden die anorganischen Phosphate nach Zusatz von Essigsäure und Uranylacetat zu der mit Tierkohle entfärbten Lösung auf die gleiche Art bestimmt. Die Differenz aus Gesamtphosphat und anorganischem Phosphat ergibt den Gehalt an organischen Phosphaten.

Der reduzierende Zucker wird in 10 *ccm* Essig in der Weise bestimmt, daß man die Lösung mit 0,01 n-Natronlauge genau neutralisiert, die Lösung einengt, in einen Meßkolben bringt und nach Zusatz von Essigsäure, basischem Bleiacetat und Natriumsulfat zur Fällung des überschüssigen Bleis auffüllt. Man filtriert, behandelt gegebenenfalls mit Tierkohle und gibt zu 4 *ccm* des Filtrats je 4 *ccm* der Fehlingschen

Lösungen A und B[1]). Nach 3 Min. langem Erhitzen im kochenden Wasserbad läßt man erkalten, zentrifugiert und bestimmt durch Zugabe von Ferrisulfat und Titration mit 0,04 n-Kaliumpermanganatlösung das gebildete Cuprooxyd. Der Verfasser bringt eine Tabelle, die ein direktes Ablesen der Gramme reduzierenden Zuckers im Liter aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung gestattet.

Zur Bestimmung des gesamten Eisens verdampft man 4 *ccm* Essig nach Zusatz von Bariumhydroxyd (bis zur alkalischen Reaktion) und etwas Bariumchlorid zur Trockne, glüht nach Behandeln mit Perhydrol und nimmt den weißen Rückstand in Salzsäure auf. Ein gemessener Teil der filtrierten Lösung wird mit 20%iger Kaliumrhodanidlösung und Essigester versetzt und nach Ausschütteln mit einem Standard verglichen. Unmittelbares Versetzen des Essigs mit Kaliumrhodanid, Salzsäure und Essigester und Ausschütteln ergibt das Ferrieisen, die Differenz aus beiden Werten das Ferroeisen. — Zur Borsäurebestimmung werden 50 *ccm* Essig gegen Azolitmin mit Sodalösung neutralisiert, eingedampft und verglüht. Den Rückstand bringt man mit absolutem, acetonfreiem Methylalkohol in den Kolben einer Destillationsapparatur, fügt etwas Bimsstein zu und läßt nach Zusammenbauen der Apparatur durch das bis zum Boden reichende Trichterrohr unter Umschütteln konz. Schwefelsäure tropfenweise in den Kolben fließen. Das Kühlerende muß währenddessen in die vorgelegte gesättigte Bariumhydroxydlösung tauchen. Durch Erwärmen mit kleiner Flamme bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe wird der Ester abdestilliert, neuerlich Methylalkohol zugesetzt und das Abdestillieren wiederholt. Das Destillat wird mit Salzsäure versetzt, in der anfangs beschriebenen Titrationsapparatur unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft der Überschuß an Salzsäure mit Bariumhydroxyd neutralisiert und nach Zugabe von Glycerin mit 0,01 n-Baritlauge gegen Phenolphthalein titriert. Die Lösung wird auf reine Borsäure eingestellt, und es empfiehlt sich, das Ergebnis eines entsprechend ausgeführten Blindversuches in Rechnung zu setzen. — Die gesamte schweflige Säure wird durch Abdestillieren aus 5 *ccm* Essig bestimmt. Man bringt die Probe durch ein eingebautes, bis zum Boden reichendes Trichterrohr unter Durchleiten von Wasserstoff in den mit Phosphorsäure beschickten Kolben der Destillationsapparatur, destilliert im Wasserstoffstrom in eine Kaliumhydroxyd enthaltende Vorlage ab und läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Der Inhalt der Vorlage wird zu einem Überschuß an schwefelsaurer 0,02 n-Jodlösung gebracht und das nicht verbrauchte Jod mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die freie schweflige Säure wird aus dem mit Phosphorsäure versetzten Essig in der Kälte durch einen Kohlendioxydstrom in eine mit neutralisierter H_2O_2-Lösung beschickte Vorlage übergetrieben. Die gewünschte Probenmenge (10—20 *ccm*) wird, ohne daß Luft in die von Kohlendioxyd durchströmte Apparatur tritt, durch einen zu diesem Zweck erzeugten Unterdruck in den direkt mit

[1]) Fehlingsche Lösung A: 40 *g* Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5 H_2O$), gelöst in 1000 *ccm* Wasser. B: 200 *g* Seignettesalz und 150 *g* Natronlauge, gelöst in 1000 *ccm* Wasser.

der Vorlage verbundenen Kolben zur Phosphorsäure gesaugt und während 10 Min. Kohlendioxyd durch Lösung und Vorlage geleitet (Kontrolle mit Stoppuhr). Nach Verdrängen des Kohlendioxyds durch kohlendioxydfreie Luft wird die in der Vorlage gebildete Schwefelsäure mit 0,02 n-Natronlauge titriert. Edith Kroupa.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Kautschuk. Zur Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Chloroprenpolymeren überprüften A. L. Klebanski und M. Rachlina[1]) die Zuverlässigkeit der von R. Pummerer und F. J. Mann[2]) angegebenen Methode durch die Bestimmung der Jodzahl. Die Verfasser fanden dabei, daß maximale Werte erst bei einer Abänderung der genannten Arbeitsweise erhalten werden. Zur Ausführung der Bestimmung gibt man zu der in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Probe des Kautschuks einen Überschuß von 140% einer Lösung von Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff hinzu und läßt die Mischung 4 Stdn. vor Licht geschützt stehen. Das überschüssige Chlorjod titriert man dann mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Die durch Substitution gebildete Halogenwasserstoffsäure bestimmt man entweder durch eine weitere Zugabe einer 5%igen Kaliumjodatlösung zur titrierten Flüssigkeit und durch eine zweite Titration des Jods mit Thiosulfatlösung, oder man verdünnt die titrierte Lösung mit Wasser und titriert die Säure mit Lauge gegen Methylorange. Die Versuche beweisen, daß die Säure nicht durch Hydrolyse des Chlorjods gebildet wird, sondern nur der Substitution des Kohlenwasserstoffs entspricht. Dieser Wert ist dann von der zuerst bestimmten Jodzahl in Abzug zu bringen.

An Stelle der von K. Shimada[3]) vorgeschlagenen gravimetrischen Methode zur Bestimmung des Dithiocarbamats in Kautschuk empfehlen J. Cherasskowa, J. Korssunskaja und L. Weissbrut[4]), die Bestimmung auf volumetrischem Wege auszuführen. Dazu titriert man 25 *ccm* der etwa 0,1 n-Lösung des Dithiocarbamats mit einer 0,1 n-Nickelsulfatlösung. Der Endpunkt der Titration wird durch Tüpfelung festgestellt; man benutzt dazu ein mit Dimethylglyoxim getränktes Filtrierpapier, dessen Rosafärbung den Endpunkt scharf anzeigt. Den Titer der 0,1 n-Nickelsulfatlösung ermittelt man durch Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim.

Eine Methode zur Bestimmung der Diarylamine in Kautschukwaren, die zur Verhinderung der Oxydation dienen, veröffentlicht D. Craig[5]). Man zerkleinert das Muster, indem man es ent-

[1]) Chem. Journ. Serie A. Journ. allg. Chem. (russ.) **7**, 1299 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1478 (1938). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **62**, 2636 (1929). — [3]) Journ. Soc. chem. Ind. Japan **36**, 262 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3491 (1933). — [4]) Journ. Rubber Ind. (russ.) 1936, S. 933; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1301 (1937). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 56 (1937).

weder durch ein Sieb von 14 Maschen gibt oder es durch eine feine Mühle gehen läßt. 30 *g* dieser Probe kocht man zuerst am Rückflußkühler mit einer Lösung von 7,5 *g* Natriumhydroxyd in 600 *ccm* Wasser, läßt die Mischung sich absetzen und dekantiert sie dann durch ein Seihtuch. Den Rückstand wäscht man mit heißem Wasser aus und kocht ihn erneut am Rückflußkühler mit einer Lösung von 1 *g* Natriumhydroxyd in 600 *ccm* Wasser. Diesen extrahierten Rückstand überträgt man in das gebogene Destillationsrohr A (Abb. 27), bringt in dessen Hals einen Filterpfropfen aus Glaswolle und wäscht wiederum mit heißem Wasser aus. Dann setzt man das Destillationsrohr in das heiße Ölbad D und läßt überhitzten Dampf von 170—180° so einströmen, daß in 2,5—3 Stdn. 4—4,5 *l* Destillat erhalten werden. Das Destillat riecht nach Gummi und soll neutral gegen Lackmus reagieren. Man läßt es über Nacht stehen und filtriert es durch einen Büchner-Trichter an der Wasserstrahlpumpe. Den Trichter mit dem Rückstand überträgt man dann auf eine gewogene 50 *ccm*-Saugflasche. Man spült den Luftkondensor und die Vorlage mit zusammen 75 *ccm* Äther nach und gibt diesen durch den Trichter in die Saugflasche. Sind in der Saugflasche 0,5 *ccm* oder mehr Wasser vorhanden, so kann man dieses mit der Pipette fortschaffen, doch muß man dieses Wasser dann mit Äther waschen und letzteren auch in die Saugflasche geben. Dann verdunstet man allen Äther auf der Heizplatte.

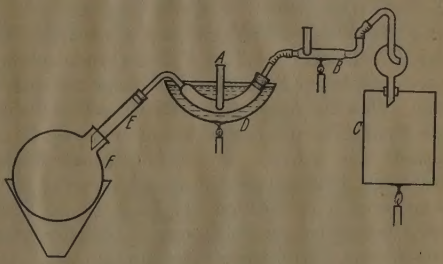

Abb. 27.

Geringe Spuren Wasser lassen sich entfernen, wenn man 10 *ccm* Benzol hinzugibt und dieses abdunstet. Die letzten Reste Feuchtigkeit entfernt man durch Erhitzen im Trockenschrank auf 120—130° für die Dauer von 20 Min. Man wägt den Rückstand auf 0,01 *g* genau ab und löst ihn dann in 10—20 *ccm* Hexan. Man leitet einen Strom von Chlorwasserstoff während 5 Min. über die Lösung, bis sie Raumtemperatur angenommen hat. Dabei scheiden sich die Hydrochloride des Phenyl-β-naphthylamins als Klümpchen ab, die fest an dem Boden und den Wandungen der Flasche haften. Man läßt 2 Stdn. stehen, wobei sich die Flüssigkeit klären muß, da sonst die Fällung nicht vollständig ist. Die klare Flüssigkeit führt man in eine andere gewogene Flasche über und wäscht die Hydrochloride mit 5 *ccm* Hexan, die man zur abgegossenen Flüssigkeit hinzugibt. Die Flüssigkeit bringt man zur Trockne und entfernt die letzten Reste Feuchtigkeit durch 20 Min. langes Trocknen bei 120—130°. Der auf diese Weise erhaltene „Rückstand der Hexanbehandlung" wird gewogen; er enthält die nichtbasischen Substanzen. Die Flasche mit den Hydrochloriden trocknet man in einem scharf evakuierten Vakuumexsiccator und wägt sie. Die noch unreinen Hydro-

chloride enthalten Chlorwasserstoffsäure und andere flüchtige Substanzen. Zu ihrer Reinigung werden sie hydrolysiert, indem man sie mit einer Mischung von 10 *ccm* Benzol und 10 *ccm* Wasser so lange kocht, bis alles gelöst ist. Man trennt die Wasserschicht ab, wäscht sie mit Äther und gibt diesen zu der Benzollösung. Dann dunstet man das Lösungsmittel auf der Heizplatte ab, trocknet den Rückstand noch 20 Min. bei 120—130° und wägt ihn. Dieser Rückstand ist dann reines Phenyl-β-naphthylamin.

Bei Diphenyl-p-phenylendiamin ist Benzol an Stelle von Hexan anzuwenden und ebenso auch zum Waschen des Produktes im Fällungsgefäß. Diphenylamin erhält man aus dem Destillat durch dessen dreimalige Extraktion mit je 75 *ccm* Petroläther. Diesen sammelt man in einer gewogenen Flasche von 150 *ccm* und verdunstet ihn in ihr bis auf 5 *ccm*. Dann setzt man eine Mischung aus 5 *ccm* Äther und 8 *ccm* einer 10%igen Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff hinzu, erhitzt alles und vertreibt dann die Flüssigkeit; den Rückstand erhitzt man 20 Min. in einem Luftstrom von 80° und löst ihn darauf in 5—10 *ccm* heißem Benzol. Das Benzol vertreibt man und erhitzt wiederum den Rückstand im Luftstrom von 80° bis zum konstanten Gewicht. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen 2,2′, 4,4′-Tetrabromdiphenylamins liegt bei 178—185°; ein zu niedriger Schmelzpunkt zeigt an, daß die Bromierung ungenügend war. Was die Apparatur betrifft, so ist das gebogene Destillationsrohr A aus Pyrexglas und besitzt eine Länge von 30 *cm* und einen äußeren Durchmesser von 4,4 *cm*. An seinem einen Ende ist ein Rohr von 1,25 *cm* äußerem Durchmesser angeschmolzen, mit dem es mit dem Luftkondensor E verbunden ist. In A ist ein Thermometer eingelassen. B ist der Überhitzer, an welchem ein Thermometer mittels eines Kupferrohres von 0,6 *cm* Durchmesser angebracht ist. Der Dampferzeuger C ist ein 20 *l*-Stahlgefäß, an welches eine 300 *ccm* fassende Kugel angeschlossen ist. Alle Teile der Apparatur sind mit Gummischläuchen oder Stopfen verbunden. W. Dehio.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Auripigment in Schellak gibt F. Taradoire[1]) Arbeitsvorschriften an. Zum Nachweis löst man 5 *g* des Musters in 50 *ccm* Alkohol von 95% und bringt die Lösung in einen Zylinder, in dem man sie ruhig stehen läßt. Das Auripigment setzt sich dabei als hellgelber Niederschlag am Boden ab. Man löst es in einem warmen Gemisch von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd und fällt im Filtrat das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat. Den in Alkohol unlöslichen, aus den Wachsen des Schellacks bestehenden Rückstand behandelt man ebenso mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Zur Bestimmung des Arsens bringt man 5 *g* des zerriebenen Musters mit einigen Glasperlen in den Aufschlußapparat nach E. Kahane[2]), setzt den Kondensator auf und fügt zu der Probe eine vorher gekühlte Mischung von 13 *ccm* konz. Schwefelsäure und 37 *ccm* Salpetersäure

[1]) Bull. Soc. chim. de France [5] 4, 670 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. 98, 260 (1934).

(D 1,33) hinzu. Man erwärmt bis zur Einleitung der Reaktion, hört aber sofort mit dem Erwärmen auf, sobald die Reaktion zu lebhaft wird und die Flüssigkeit zu destillieren beginnt. Wenn die nitrosen Dämpfe aufhören oder die Flüssigkeit sich bräunt, setzt man 20 *ccm* Schwefelsäure hinzu und hierauf langsam durch den Einlauftrichter 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,50), um die Wachse des Schellacks zu zerstören. Zum Schluß der Zerstörung setzt man noch 2—3 *ccm* Perchlorsäure (D 1,61) hinzu. Den beweglichen Aufsatz hebt man nach der Zerstörung ab und erwärmt weiter, um das Wasser und den Überschuß an Salpetersäure zu entfernen. Nach dem Abkühlen setzt man zur sauren Lösung 0,25 *g* Hydrazinsulfat hinzu, kocht 10 Min., kühlt ab und gibt 40 *ccm* Wasser zum sauren Rückstand. Man kühlt erneut schnell ab und gibt zur farblosen Lösung einige Krystalle Kaliumbromid, worauf man mit einer 0,1 n-Kaliumbromatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung titriert. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit soll vor der Titration 70—75 *ccm* betragen. Die Kaliumbromatlösung, von der man 20 *ccm* zur genauen Einstellung benutzt, stellt man sich her durch Auflösen von 2,7—2,8 *g* Kaliumbromat zum Liter. Die Einstellung führt Taradoire nach der Methode von O. L. Barnebey[1]) aus; dabei entsprechen 2 Mol. $KBrO_3$ dann 3 Mol. As_2S_3.

W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Edith Kroupa.

Einen Mikronachweis für Vitamin C auf Grund seiner Reduktionswirkung gegenüber Kaliumferricyanid beschreibt K. V. Giri[2]). Im Gegensatz zu H. Tauber[3]) wird aber das gebildete Ferrocyanid nicht mit Ferrisalz, sondern mit Ammoniummolybdat nachgewiesen. Zu 0,5 *ccm* 0,6%iger Kaliumferricyanidlösung bringt man 0,5 *ccm* Trichloressigsäure (10%ig) und 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung. Nach gutem Durchmischen wird 1 *ccm* einer 2,5%igen Lösung von Ammoniummolybdat in 5 n-Schwefelsäure zugefügt. Nach 2—3 Min. erscheint bei Anwesenheit von Vitamin C eine Braunfärbung, bzw. bei hohen Konzentrationen ein roter Niederschlag. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,02 *mg* in 1 *ccm*.

Dieser Nachweis kann auch als Tüpfelreaktion ausgeführt werden, wenn man 1 Tropfen der Vitaminlösung auf eine weiße Porzellanplatte bringt und 1 Tropfen der Ferricyanidlösung zusetzt. Bei Zugabe von 1 Tropfen der Ammoniummolybdatlösung zeigt sich dann die charakteristische Braunfärbung. Ebenso kann der Nachweis auch auf einem mit Kaliumferricyanid getränkten und getrockneten Filterpapier ausgeführt werden. Der entstehende braune Fleck hebt sich deutlich vom hellgelben Papier ab.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 330, 335 (1916); vgl. diese Ztschrft. **61**, 288 (1922). — [2]) Mikrochemie **23**, 283 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 69 (1937).

Es können derart bei Anwendung eines Mikrotropfens der Versuchslösung (5 *cmm*) noch 0,5 γ Vitamin C nachgewiesen werden. Gewisse störende Substanzen wie Tannin, Cystein, Glutathion und Pigmente können durch Behandlung mit Mercuriacetat nach A. Emmerie und Marie van Eekelen[1]) entfernt werden. Bei den in Pflanzenextrakten vorkommenden geringen Mengen wird das aber kaum nötig sein, da sie bis zu einer Konzentration von 2 *mg* im Kubikzentimeter den Nachweis nicht stören.

Edith Kroupa.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 152 (1935).